

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Cinétique de décomposition et d'oxydation
de l'éthylène sur le tungstène et sur le rhénium**

DEUXIÈME THÈSE

**Application de la diffraction des électrons lents
à l'étude des particules adsorbées**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Robert DUCROS**

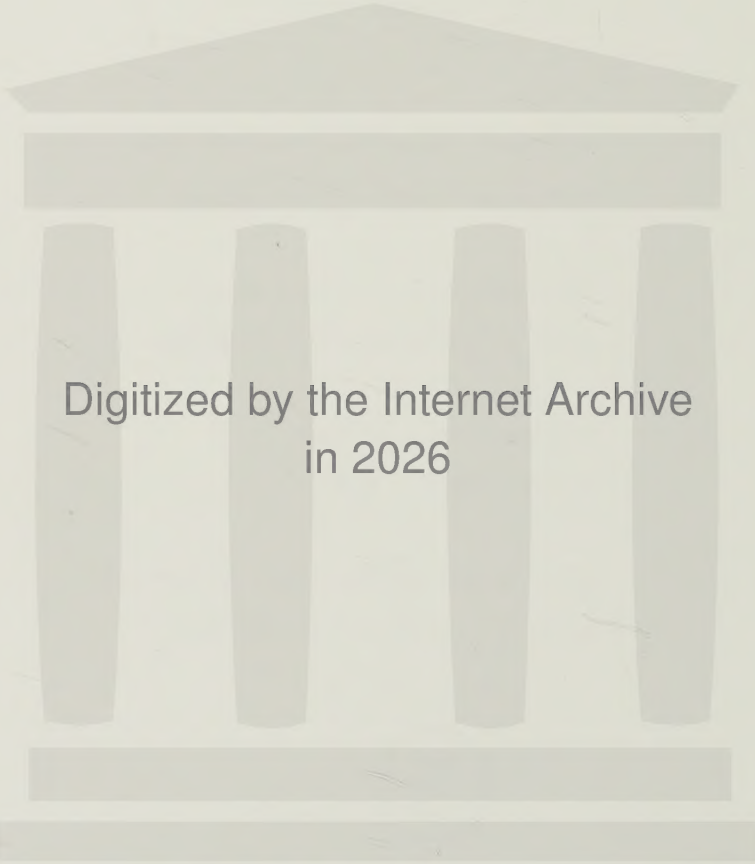
Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le *30 Avril 1968*

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. J. BARRIOL	Président
M. X. DUVAL M. P. LE GOFF	} Examinateurs
M. J. TALBOT	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0008

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Cinétique de décomposition et d'oxydation
de l'éthylène sur le tungstène et sur le rhénium**

DEUXIÈME THÈSE

**Application de la diffraction des électrons lents
à l'étude des particules adsorbées**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Robert DUCROS**

Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. J. BARRIOL Président

M. X. DUVAL }
M. P. LE GOFF } Examinateurs

M. J. TALBOT Invité



Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JULY, LAPORTE,
EICHHORN, CODEMENT, DUBREUIL, L. SCHWARTZ,
DIEUDONNE, DE MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT,
DOGE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT,
CHAPELLE, GUERIN, WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART, PIERRET

Professeurs :

MM.		MM.	
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	+ BASTICK	Chimie
BARRIOL	Chimie théorique	DUCHAUFOR	Pédologie
BIZETTE	Physique	GARNIER	Agronomie
GUILLIEN	Electronique	NEEL	Chimie organique indus.
GIBERT	Chimie physique	BERNARD	Géologie appliquée
LEGRAS	Mécanique rationnelle	+ CHAMPIER	Physique
BOLFA	Minéralogie	+ GAY	Chimie biologique
NICLAUSE	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FAIBRE	Physique appliquée	+ CONDE	Zoologie
AUBRY	Chimie minérale	+ WERNER	Botanique
COPPENS	Radiogéologie	EYMAR	Calcul dif. et int.
DUVAL	Chimie	LEVISALLES	Chimie organique
FRUHLING	Physique	Mme HERVE	Méthodes math. de la phy.
HILLY	Géologie	FELDEN	Physique
LE GOFF	Génie chimique	+ GOSSE	Mécanique physique
SUHRER	Chimie expérimentale	+ DAVONE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
CHAPON	Chimie biologique	HORN	Physique 1er cycle
HEROLD	Chimie minérale ind.	Mme LUMER	Mathématiques
SCHWARTZ B.	Exploitation minière		
+ MALAPRADE	Chimie	N...	Chimie biologique
		N...	Mécanique appliquée

(+ Professeur titulaire à titre personnel)

Maîtres de conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
ROCCI	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie animale
MARI	Chimie (I.S.I.N.)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du solide
FLECHON	Physique P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESSENT	Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
VILLERMAUX	Génie chimique
METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1er cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
N...	Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...	Mécanique (I.S.I.N.)
N...	Probabilités et statistiques
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

A Monsieur le Professeur P. LE GOFF

Directeur du Centre de Cinétique Physique et Chimique

4

A MA FEMME
A MA FAMILLE

Je prie Monsieur le Professeur P. LE GOFF, Directeur du Centre de Cinétique Physique, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de mener à bien ce travail sous sa direction bienveillante et efficace. L'intérêt constant qu'il ne cessa de me témoigner et les conseils dont il m'a fait bénéficier en maintes occasions ont été pour moi un puissant encouragement. Je tiens à l'assurer de ma gratitude pour l'aide qu'il m'a apportée dans la rédaction de ce mémoire et pour la formation scientifique que j'ai pu acquérir.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BARRIOL d'avoir bien voulu accepter de présider mon jury de thèse, et à Monsieur le Professeur DUVAL d'avoir bien voulu en faire partie.

Je remercie Monsieur TALBOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu être mon "Parrain" et d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Je n'oublie pas tous mes camarades de laboratoire avec lesquels j'ai eu des contacts les plus amicaux. Qu'il me soit permis de citer plus particulièrement A. PENTENERO, A. CASSUTO et J. WACH avec lesquels j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions qui ont été pour moi d'une très grande utilité.

Je suis reconnaissant de toute l'aide qui m'a été apportée par les collaborateurs techniques de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et du Centre de Cinétique Physique et Chimique : MM. LITAIZE et PIQUARD pour la partie mécanique, MM. MICHELOT et ANTOINE pour la partie électronique, MM. CHANUT, NEMETT et PHILLIPART pour la réalisation de nombreuses pièces de verrerie, Mlle HENRY pour la frappe de ce mémoire.

Je remercie enfin le C.N.R.S., la Faculté des Sciences de Nancy et l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les moyens matériels qui ont été mis à ma disposition.

INTRODUCTION

L'oxydation catalytique complète des hydrocarbures en oxyde de carbone, gaz carbonique, vapeur d'eau et hydrogène, que l'on cherche en général à éviter pour obtenir alcools, aldehydes et acides, présente cependant un intérêt industriel. On obtient le mélange oxyde de carbone-hydrogène pour les synthèses Fischer-Tropsch en faisant passer un mélange d'oxygène et de méthane sur du nickel à 1000°K. En présence de vapeur d'eau l'oxydation du méthane par l'air, sur du nickel également, permet d'obtenir le mélange hydrogène azote, nécessaire à la synthèse de l'ammoniac.

Les catalyseurs utilisés dans ces réactions sont des métaux de transitions comme le platine, l'argent, le cuivre, le nickel ou des oxydes comme V_2O_5 , NiO , CuO . Ces produits sont en général dispersés sur des supports comme l'alumine, le gel de silice, l'amiante. L.Ya. MORGULIS (1) donne une revue des catalyseurs utilisés et des différents produits obtenus. En laboratoire, les réactions sur métaux sont en général étudiées à la pression atmosphérique (2-5), plus rarement sous faible pression (6). Le catalyseur peut être soit dispersé sur un support à grande porosité, soit étalé en film sur une paroi de verre, soit placé sous forme d'un filament ou d'un ruban métallique chauffé par effet Joule. Dans ces conditions l'oxydation peut avoir lieu par des processus hétérohomogènes. P. BUSSIÈRE, P. DEVORE, B. DOMANSKI et M. PRETTRE (5) ont montré qu'il en était ainsi pour l'oxydation catalytique du méthane sur filament de platine. M.V. POLYAKOV et ses collaborateurs (7) ont montré le même fait pour l'oxydation de l'hydrogène, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et de l'ammoniac sur platine à température élevée.

En éliminant les réactions possibles en phase homogène, les mesures en régime de Knudsen permettent d'étudier les processus hétérogènes seuls. Elles permettent également d'étudier le comportement, dans les enceintes à vide, des gaz résiduels qui peuvent être simultanément présents et réagir sur les filaments de jauge à ionisation et de spectromètre de masse par exemple. Ces gaz sont en général des vapeurs d'hydrocarbures provenant de l'huile des pompes à diffusion et de la vapeur d'eau.

Si le comportement d'un gaz (oxygène, azote, hydrogène, oxyde de carbone) sur des métaux comme le tungstène, le platine, le palladium a fait l'objet de très nombreuses études dont nous donnerons une revue bibliographique aux chapitres II et IV de notre mémoire, il n'en est pas de même de la réaction simultanée de deux gaz sur un métal.

En 1921 I. LANGMUIR (8) a étudié l'oxydation de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur filament de platine et a montré que l'oxydation avait lieu par choc de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone sur l'oxygène chimisorbé. En 1937 W. DAVIES (9) a repris les études de I. LANGMUIR et a étudié l'oxydation du méthane sur platine. Cet auteur pense que cette dernière réaction pourrait avoir lieu par réaction superficielle entre oxygène et méthane chimisorbés. P. LE GOFF (10) a mis en évidence des phénomènes analogues en étudiant l'oxydation de l'acétylène et l'acétaldehyde sur platine. A basse température il apparaît une contamination de la surface par le carbone. En opérant sur des rubans de tungstène cet auteur a montré l'existence d'une réaction rapide entre l'oxygène chimisorbé et le carbone dissous.

H.G. LINTZ, A. PENTENERO et P. LE GOFF (11) ont montré que l'oxydation du méthane sur platine n'a lieu que si une fraction de surface est libérée par l'oxygène, mais ces auteurs n'ont pu déterminer si l'oxydation avait lieu par réaction entre oxygène et hydrocarbure chimisorbés ou par réaction de l'oxygène de la phase gazeuse sur le méthane chimisorbé. En étudiant l'oxydation de l'éthane sur un filament de platine, D.J. FABIAN et A.J.B. ROBERTSON (12) ont mis en évidence un empoisonnement du métal par du carbone. Selon ces auteurs l'oxygène et l'éthane réagiraient de façon indépendante sur le platine.

Ces oxydations font intervenir un certain nombre de mécanismes élémentaires et dépendent de nombreuses conditions (température, état de la surface, rapport des pressions partielles d'hydrocarbure et d'oxygène). En tenant compte de ces différents facteurs, P. LE GOFF (10) a élaboré un modèle qui lui a permis de rendre compte de ses résultats. Cependant l'existence de certains régimes transitoires et d'états instables observés par ces différents auteurs ne pouvait entièrement être expliquée par ce modèle. Il était donc nécessaire que son étude soit reprise et développée. Ce travail constituera une partie importante de notre thèse dont la partie expérimentale comprendra l'étude de la décomposition et de l'oxydation de l'éthylène sur des rubans de tungstène et de rhénium.

Le rhénium élément voisin du tungstène dans la classification périodique présente de nombreux avantages sur le tungstène ; il est de plus en plus utilisé à sa place comme émetteur d'électrons (13) dans les spectromètres de masse par exemple. Son émission thermoélectronique est peu influencée par la présence d'hydrocarbures, étant donné l'absence de carbures stables. Il possède également de bien meilleures propriétés mécaniques que le tungstène lorsqu'il a été recuit à haute température.

Après avoir décrit dans un premier chapitre la technique expérimentale utilisée, nous étudierons dans les deux chapitres suivants la décomposition en régime moléculaire de l'éthylène seul sur le tungstène d'abord, sur le rhénium ensuite. Dans les deux chapitres suivants nous examinerons l'influence de l'oxygène sur ces décompositions et mettrons, dans les deux cas, en évidence, des états instables. Dans un septième chapitre nous élaborerons un modèle simple qui nous permettra d'interpréter et de discuter l'ensemble de nos résultats dans le dernier chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.Ya. MARGOLIS - Advances in Catalysis - vol. 14 p. 429
- (2) C. PADOVANI, G. SALVI, A. FIUMARA - World Petrol Cong. Proc. Rome 1955 - section IV/B paper 5
- (3) Ch. EYRAUD, B. DOMANSKI, L. de MOURGUES - Bull. Soc. Chim. 808 (1956)
- (4) S. CHABANI, M. PAGET - Bull. Soc. Chim. Fr. - n° 226 (1962)
- (5) P. BUSSIEPE, P. DEVOIRE, B. DOMANSKI, M. PRETTRE - Actes Intern. conf. Catal. - Paris (1960)
- (6) L.Ya. MARGOLIS, E.C. PLYSHEVSKAYA - Bull. Acad. Sci. URSS Chem. Sci. Sect. (1953)
- (7) M.V. POLYAKOV et Coll - Doklady Akad. Nauk. SSSR 96-115 (1954)
- (8) I. LANCUIR - Trans. Farad. Soc. - vol. 27 part 3 621 (1921)
- (9) W. DAVIES - Phil. Mag. 23 - 409 (1937)
- (10) P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 1957) p. 3
- (11) H.G. LINTZ, A. PENTENERO, P. LE GOFF - J. Chimie Phys. 1962 p. 933
- (12) D.J. FABIAN, A.J.B. ROBERTSON - Proc. Roy. Soc. A vol. 237 (1956)
- (13) C.F. ROBINSON - Rev. Sci. Inst. 1958 29-250

CHAPITRE I

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

I-1 REACTEUR

Le schéma de principe est représenté sur la figure 1-1. Ce réacteur est constitué par un ruban métallique suspendu dans une enceinte en verre par deux amenées de courant en molybdène. Ce ruban a les dimensions suivantes :

longueur = 14 cm ; largeur = 0,2 cm ; épaisseur 0,003 cm.

Le réacteur est relié, d'une part aux rampes d'amenées des gaz par l'intermédiaire de fuites capillaires d'un diamètre de 0,02 mm, d'autre part à la source d'un spectromètre de masse qui permet de déterminer à chaque instant la composition du mélange gazeux dans le réacteur.

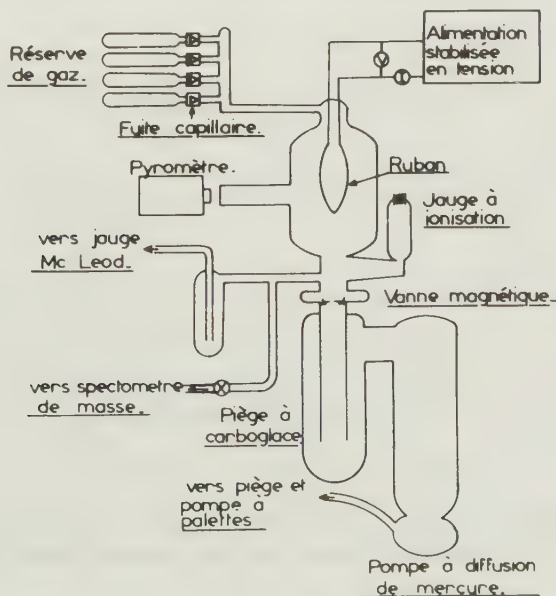


FIGURE I.1. SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INSTALLATION

La canalisation reliant le réacteur au spectromètre de masse, a une longueur de 1 mètre et un diamètre de 1,5 cm, ce qui donne une conductance de 0,42 litre/seconde pour de l'air à 25°C. La faible conductance de cette canalisation et la position de la source du spectromètre de masse par rapport au réacteur, nous interdisent l'analyse des espèces instables, radicaux libres par exemple, qui pourraient éventuellement se former au cours des réactions étudiées.

Une jauge de MacLeod permet de mesurer la pression absolue dans le réacteur et d'étalonner ainsi le spectromètre de masse pour différents gaz. Un piège à carboglace est intercalé entre la jauge et le réacteur. La canalisation reliant ces deux parties a une longueur de 1 mètre et un diamètre de 1 cm. Enfin une jauge à ionisation Edwards IG-2HB permet de mesurer le vide résiduel dans l'enceinte. Il est de l'ordre de 10^{-6} torr.

L'enceinte en verre est évacuée en permanence par une pompe à diffusion de mercure d'un débit de 40 litres/seconde pour de l'air. Un piège à carboglace est intercalé entre la pompe et le réacteur. La canalisation reliant le piège à la pompe à diffusion a un diamètre de 5 cm et une longueur de 10 cm, sa conductance est de 8 litres/seconde. La vitesse théorique de pompage S au niveau du réacteur est alors :

$$S = 4 \text{ litres/seconde}$$

Nous avons effectué une série de déterminations expérimentales (voir annexe 1-1) et pris une valeur moyenne. Pour l'air, l'éthylène, l'oxyde de carbone et l'oxygène nous avons trouvé :

$$S = 3,6 \pm 0,3 \text{ litre/seconde}$$

La vitesse de pompage est indépendante de la pression pour des valeurs comprises entre 10^{-5} torr et 10^{-3} torr.

Au lieu de vitesse de pompage, il sera intéressant d'employer dans certains cas la notion de section efficace de pompage q. Toute molécule heurtant cette surface fictive est définitivement éliminée de l'enceinte réactionnelle :

$$K \cdot S \text{ (litre/sec)} \cdot P \text{ (torr)} = q \text{ (cm}^2\text{)} \cdot P / (2\pi m k T)^{1/2}$$

K : facteur de conversion de litre . torr, en nombre de particules.

Pour de l'éthylène à 300°K on trouve :

$$S \text{ (litre/sec)} = 11 \cdot q \text{ (cm}^2\text{)} \quad \text{et } q = 0,31 \text{ cm}^2$$

I-2 SPECTROMETRE DE MASSE

Il a été décrit en détail (1). La source fonctionne sans

champ magnétique directeur. Le courant électronique est de 100 μ A avec un potentiel d'accélération compris entre 80 et 140 volts.

Le courant ionique, après déviation et focalisation magnétique, est amplifié par une multiplicatrice ions-électrons de 12 dynodes donnant un gain de 100 environ. Cette multiplicatrice est suivie d'un amplificateur à courant continu Carry dont la résistance d'entrée est de 10^9 ohms. On peut ainsi détecter des courants de l'ordre de 10^{-14} ampères.

La pression d'éthylène la plus faible à laquelle nous opérons est de 10^{-5} torr, ce qui correspond à un courant ionique, pour $m/e = 27$ de 10^{-12} ampère.

La sensibilité pour les différents gaz est donnée dans le tableau ci-dessous :

Pression dans le réacteur	Gaz	m/e	Courant ionique
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mmHg	C_2H_4	27	$1,0 \cdot 10^{-12}$ A
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mmHg	CO	28	$1,55 \cdot 10^{-12}$ A
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mmHg	O_2	32	$1,0 \cdot 10^{-12}$ A
$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ mmHg	H_2	2	$7,5 \cdot 10^{-14}$ A

Les signaux correspondant à ces différentes masses sont enregistrés sur un enregistreur SEFRAM. La constante de temps globale τ de l'installation est :

$$\tau \approx 1 \text{ seconde}$$

I-3 MESURE DE LA TEMPERATURE

Deux techniques ont été utilisées

I-31 Mesure de la température de brillance

Nous avons utilisé un pyromètre monochromatique RIBAUD (2) à disparition de filament ($\lambda = 0,65 \mu$), en prenant un pouvoir émissif monochromatique $\epsilon_\lambda = 0,44$ pour le tungstène entre 1200°K et 2500°K. Pour le rhénium (3) $\epsilon_\lambda = 0,42$ à 1670°K et $\epsilon_\lambda = 0,37$ à 3000°K. Au cours des essais un dépôt (oxyde métallique, carbone) se forme sur les parois du réacteur. Afin de ne pas être gênés dans les mesures, nous avons disposé sur l'ampoule en verre, une tubulure de 1 cm de diamètre et de 10 cm de long terminé par une paroi plane (cf. figure 1-1).

I-32 Mesure de la résistance électrique

On connaît de façon suffisamment précise les résistivités du tungstène (4) et du rhénium (5) ainsi que leur variation avec la tempéra-

ture, pour que la mesure de cette grandeur soit une détermination correcte de la température. Nous avons utilisé cette méthode pour les mesures effectuées avec le tungstène à des températures inférieures à 1400°K. Mais dans ce cas, les amenées de courant donnent des "effets de bout" importants qui perturbent notablement les mesures. Nous n'avons pas calculé la correction qu'il serait nécessaire d'appliquer.

I-33 Précision de la mesure - Variation de la température au cours d'un essai

La température est connue à $\pm 5^\circ$ jusqu'à 2200°K et à $\pm 10^\circ$ au dessus de cette valeur. Mais chaque expérience s'accompagne d'une carbonation du métal qui modifie de façon complexe à la fois sa surface, donc son pouvoir émissif monochromatique, et sa composition interne, donc sa résistivité. Il n'est plus possible de suivre de façon précise l'évolution de la température au cours de l'essai. La grandeur indiquée pour chaque mesure sera donc la température initiale mesurée à partir du ruban métallique non carburé. L'alimentation électrique du ruban est stabilisée en tension. Au cours d'un essai, seule la tension reste constante ; l'intensité, la résistance électrique et la température du ruban varient. Pour le tungstène, la diminution de température qui résulte de cette carbonation (voir annexe I) est de 200° et de 70° pour des températures initiales du ruban de 2000°K et de 1400° respectivement. Pour le rhénium cette diminution n'est que de 70° et de 60° pour des températures initiales de 2000°K et 1400°K.

I-4 PRODUITS UTILISES

I-41 Les métaux

Le tungstène provient de la Société Metallwerk Plansee. La pureté de ce métal, indiquée par le fournisseur, est de 99,95 %. Les principales impuretés sont : Fe : 50ppm ; O₂ : 50 ppm ; SiO₂ : 100 ppm ; C : 100 ppm.

Le rhénium provient de la Société Heraüs et a une pureté affirmée par le fournisseur de 99,98 %.

Les rubans sont obtenus industriellement par étirage et un examen au microscope des échantillons neufs a montré une orientation préférentielle des grains dans le sens de l'étirage. Les résultats obtenus sur de tels rubans sont irreproductibles. Un chauffage sous vide à 2000°K pendant une heure permet d'obtenir des résultats reproductibles, en même temps que la structure cristalline devient désorientée. Les cristallites ont alors une dimension inférieure à 5 microns. Un examen aux rayons X a montré qu'il n'y avait pas d'orientation préférentielle des faces cristallines par rapport à la surface des rubans de tungstène. Par contre, dans le cas du rhénium, on a noté une orientation préférentielle des faces hexagonales 0001 selon la surface du ruban.

I-42 Les gaz

♣ L'éthylène et l'oxygène sont fournis par la Société l'Air Liquide. Leur pureté donnée par le fournisseur est de 99,99 %. Les principales impuretés contenues dans l'oxygène sont : Ne, Ar, N₂.

I-5 MODE OPERATOIRE

Au cours de cette étude nous avons déterminé, dans différentes conditions, les variations, en fonction du temps, des pressions partielles des différents gaz contenus dans l'enceinte : éthylène, oxygène, oxyde de carbone et hydrogène suivant le cas.

Pour cela le courant dans l'électro-aimant est ajusté pour obtenir la valeur des signaux correspondants aux masses.

$$\frac{m}{e} = 2 \quad \text{pour l'hydrogène}$$

$$\frac{m}{e} = 27 \quad \text{pour l'éthylène}$$

$$\frac{m}{e} = 28 \quad \text{pour l'oxyde de carbone (après déduction du signal correspondant pour l'éthylène)}$$

$$\frac{m}{e} = 32 \quad \text{pour l'oxygène}$$

Dans certains cas cette décomposition s'accompagne d'une carbonation du métal. Entre chaque mesure le métal est décarboné par chauffage dans l'oxygène sous une pression de quelques 10^{-5} torr ; on suit au spectromètre de masse la pression partielle d'oxyde de carbone dans le réacteur. L'opération est arrêtée lorsque cette pression partielle n'est plus décelable. Le ruban est ensuite porté quelques secondes à 2200°K, pour vaporiser l'oxyde qui aurait pu éventuellement se former.

Il est évident que le ruban ainsi traité à l'oxygène contient encore du carbone. On connaît les difficultés rencontrées pour diminuer le taux de carbone dans le tungstène. J.A. BECKER, E.J. BECKER, R.G. BRANDES (6) chauffent leur métal pendant 60 heures à 2000°K sous une pression d'oxygène de 10^{-6} torr environ pour abaisser la teneur en carbone à une valeur inférieure à 10^{-6} atome de C/atome de W. Ya.P. ZINGERMANN, V.A. ISCHUK (7) chauffent le métal à 3000°K dans l'ultravide pendant de courts instants d'une durée globale d'une heure pour obtenir le même résultat. Etant donné que nos essais ont pour effet de carburer le métal, il est inutile d'opérer entre chaque mesure une décarbonation aussi poussée, qui serait d'ailleurs impossible à obtenir dans notre installation, car elle nécessite l'emploi de l'ultravide. La méthode que nous venons de décrire nous a permis d'obtenir des résultats reproductibles, et nous nous en contenterons.

I-61 Rendement du réacteur

Soit P_{ai} la pression d'éthylène dans le réacteur à l'instant initial, en absence de réaction ; soit P_a la pression d'éthylène dans le réacteur au cours de la réaction. On définit le rendement du réacteur B_a pour l'éthylène, par la relation :

$$B_a = \frac{P_{ai} - P_a}{P_{ai}} \quad (1-61)$$

On définit de même un rendement du réacteur pour l'oxygène par :

$$B_o = \frac{P_{oi} - P_o}{P_{oi}}$$

P_{oi} = pression d'oxygène dans le réacteur à l'instant initial en absence de réaction

P_o = pression d'oxygène dans le réacteur au cours de la réaction

I-62 Rendement de choc élémentaire

P. LE GOFF (8) a étudié le fonctionnement de divers types de réacteurs en régime de Knudsen et a relié le rendement du réacteur B_a au rendement de choc élémentaire de décomposition b_a . Pour un réacteur dans lequel la pression est la même en tous les points, cet auteur a établi la relation approchée suivante :

$$b_a = \frac{B_a}{(1-B_a)v_m} = \frac{P_{ai} - P_a}{P_a v_m} \quad (1-62)$$

$$b_o = \frac{B_o}{(1-B_o)v_m} = \frac{P_{oi} - P_o}{P_o v_m}$$

v_m est un facteur géométrique qui dépend du réacteur. C'est le nombre moyen de chocs que subit chaque molécule gazeuse sur le ruban métallique au cours de la traversée du réacteur. On démontre :

$$v_m = a/q = \text{surface du ruban/section efficace de pompage}$$

Il est donc facile, à partir des mesures expérimentales, de calculer la valeur de ce rendement de choc qui peut encore être défini comme la probabilité moyenne pour chaque molécule gazeuse de réagir au cours d'un choc sur le ruban.

Cette grandeur est connue avec une erreur que nous avons déterminée (cf. annexe 1) et dont nous tiendrons compte dans la présentation des résultats. L'erreur relative est minimale pour $b_a = 0,2$ et vaut : $\Delta b_a = \pm 0,1$.

I-63 Quantité de carbone fixée dans le ruban

A partir de la courbe expérimentale donnant les variations de la pression d'éthylène dans le réacteur en fonction du temps, on calcule la quantité de carbone amenée sur le ruban par la réaction chimique. Soient Q_a cette quantité ramenée à 1 cm² de surface, et g_a le nombre de chocs de molécules d'éthylène par cm² et par seconde.

$$g_a = P_a / (2\pi m_a kT)^{1/2}$$

Le nombre de molécules d'éthylène décomposées par cm² et par seconde est donnée par :

$$d(C_2H_4)/dt = g_a b_a = P_a \cdot b_a / (2\pi m_a kT)^{1/2}$$

Puisqu'une molécule d'éthylène donne en se décomposant, deux atomes de carbone, la vitesse d'apport du carbone sur le ruban est donc :

$$\frac{dQ_a}{dt} = 2 g_a b_a = \frac{2 \cdot P_a}{(2\pi m_a kT)^{1/2}} \cdot b_a$$

En appliquant les relations (1-61) et (1-62), cette relation devient :

$$\frac{dQ_a}{dt} = \frac{2 P_{ai} \cdot B_a}{v_m \cdot (2\pi m_a kT)^{1/2}} \quad \text{d'où}$$

$$Q_a = \frac{2 P_{ai}}{v_m \cdot (2\pi m_a kT)^{1/2}} \cdot B_a dt \quad (1-63)$$

Cette intégrale se calcule par la méthode des trapèzes à partir de la courbe expérimentale donnant P_a en fonction du temps. Dans ces conditions, il est possible de connaître à chaque instant la quantité de carbone amenée sur le ruban par la réaction chimique. S'il n'y a ni réévacuation, ni oxydation de ce carbone en CO, cette grandeur Q_a sera encore égale à la quantité de carbone Q_r qui reste fixée sur (ou dans) le ruban métallique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. CASSUTO - Advances in Mass Spectrometry - p. 233 - Pergamon Press (1963) -
 - (2) G. RIBAUD - Traité de pyromètre optique - Revue d'optique théorique et instrumentale - Paris 1937 -
 - (3) C.T. SIMS, C.M. GRAIGHEAD, R.J. JAFFEE - J. Metals 1955 - 7 AIME, Tr. 203, 168
 - (4) I. LANGMUIR - Phys. Rev. 7-302 (1916)
 - (5) G.B. GAINES, C.T. SIMS - Proc. Am. Soc. Testing Materials - 57 (1957) 759
 - (6) J.A. BECKER, E.J. BECKER, R.G. BRANDES - J. App. Phys. 1961 - 32, 411
 - (7) Ya. P. ZINGERMANN, V.A. ISHCHUK - Soviet Physics - Solid State - Vol. 6 - n° 4 - Octobre 1964 -
 - (8) P. LE GOFF - J. Chim. Phys. n° 6 - Juin 1954 - p. 313
J. Chim. Phys. n° 6 - Juin 1956 - p. 359
-

CHAPITRE II

DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE TUNGSTENE

RESUME

La décomposition de l'éthylène sur le tungstène ne donne que de l'hydrogène et du carbone qui diffuse dans le métal. Il se forme les carbures CW et CW₂, suivant la température. Le rendement de choc ba atteint dès le début de chaque expérience, une valeur maximale égale à 0,2 pour toute température supérieure à 1200°K. Entre 800°K et 1200°K nous avons trouvé une énergie d'activation de 18 Kcal/Moléculegramme pour ce rendement de choc maximal. La cinétique de contamination de la surface du ruban, pour différentes températures et pressions d'éthylène, a permis de calculer l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le carbure CW, $E = 50 \pm 7$ Kcal/Atome gramme, et l'épaisseur de la couche de carbone qui contamine la surface. Cette épaisseur serait équivalente à plusieurs centaines de couches monoatomiques, mais serait répartie en nodules qui se développeraient à partir de sites dont la densité serait de l'ordre de $5.10^9/\text{cm}^2$.

Après un rappel bibliographique des réactions d'hydrocarbures sur le tungstène, nous indiquerons les produits formés au cours de cette décomposition, nous étudierons son rendement de choc de décomposition ainsi que l'influence de la température et de la pression d'éthylène sur le rendement de choc maximal. Dans un dernier paragraphe, nous étudierons la cinétique de contamination de la surface.

II-1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE (Réactions d'hydrocarbures sur tungstène)

M. ANDREWS et S. DUSHMAN (I-2) ont étudié la formation des différents carbures de tungstène en mesurant la variation de conductance électrique du métal au cours de sa carburation. Ils ont mis en évidence la formation de deux carbures CW et CW₂. CW HORSTING (3) a montré l'importance des conditions dans lesquelles devait s'effectuer la carburation pour obtenir des surfaces de filament ayant des propriétés thermoélectriques constantes. La pression de l'agent carburant, du naphthalène dans le cas présent, est un facteur capital dans un tel processus. M. PIRANI et J. SANDOR (4), L.N. ALEKSANDROV (5) ont étudié la diffusion du carbone dans les carbures de tungstène.

D'autres auteurs se sont intéressés à la cinétique de ces réactions de décomposition. P. LE GOFF et M. LETORT (6) ont étudié la décomposition, en régime moléculaire, de l'acétylène et de l'acétaldéhyde sur un ruban de tungstène, et ont mesuré le rendement de choc de décomposition de ces hydrocarbures. Ils ont montré l'existence de phénomènes d'hystérèse très importants, liés à la carburation du métal. R.W. ROBERTS (7) et A.J.B. ROBERTSON (8) ont étudié la décomposition du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, du propane et du butane, l'un sur des filaments de tungstène et de platine, l'autre sur des films évaporés de rhodium et de palladium. Enfin, J. WACH et P. LE GOFF (9) reprenant dans ce laboratoire, les travaux de P. LE GOFF ont étudié la cinétique de croissance des différentes couches de carbures de tungstène au cours de la carburation de ce métal.

II-2 PRODUITS FORMES

Comme A.J.B. ROBERTSON (8) l'a constaté, la décomposition de l'éthylène sur le tungstène ne donne que de l'hydrogène et du carbone qui diffuse à l'intérieur du métal. La totalité du carbone provenant de la décomposition de l'éthylène est fixée dans le ruban. Lors de la décarburation du ruban, ce carbone donne de l'oxyde de carbone dont il est possible de calculer la quantité totale formée. Nous avons ainsi un moyen de déterminer la quantité de carbone réellement fixée dans le métal.

PHAN DONG (10), en analysant par spectrométrie de masse les produits formés lors de la décomposition de l'éthylène sur du tungstène dans un réacteur situé au voisinage immédiat de la source du spectromètre de masse, a détecté les radicaux libres suivants : C_2H_3 , C_2H , C_2 en quantité très faible, inférieure à 0,15 % des ions correspondants du spectre d'éthylène.

II-3 RENDEMENT DE CHOC DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE

La pression partielle d'éthylène varie, au cours des expériences, de façon analogue à celle indiquée sur la figure II-1. Après allumage du ruban, elle diminue brusquement et reste stationnaire pendant 9 minutes environ dans ce cas. Puis elle commence à croître et atteint au bout de 30 minutes une valeur voisine de P_{ai} . Ces courbes expérimentales permettent de calculer à chaque instant le rendement de choc b_a et la quantité de carbone Q_a (cf. I-62 et I-63). La figure II-2 donne le rendement b_a en fonction du temps. Cependant il est apparu plus intéressant de donner la variation de b_a en fonction de Q_a , quantité de carbone amenée sur le ruban par la réaction chimique. L'ensemble des résultats est ainsi donné sur les figures II-3 à II-10. Sur ces courbes les points sont entourés d'un rectangle d'erreur dont une dimension est donnée par l'erreur sur b_a , l'autre par l'erreur sur la quantité de carbone Q_a .

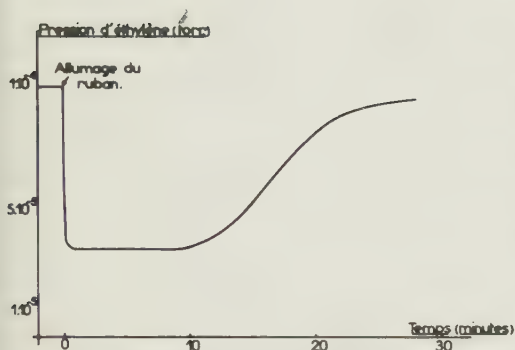


FIGURE 1.1. VARIATION DE LA PRESSION D'ETHYLENE DANS LE REACTEUR EN FONCTION DU TEMPS.
 $P_{O_2} = 10^{-5}$ torr. $T = 1675^\circ K$.

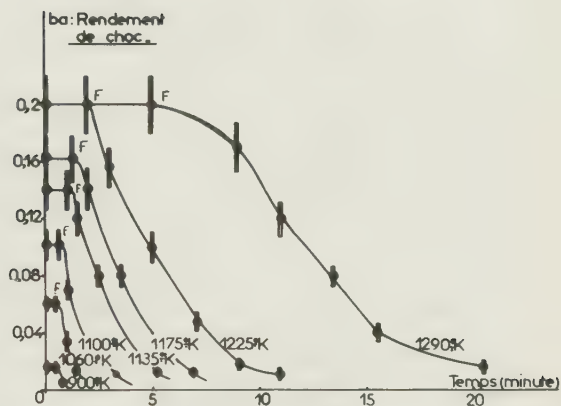


FIGURE 1.2. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC EN FONCTION DU TEMPS. $P_{O_2} = 5.10^{-5}$ torr.

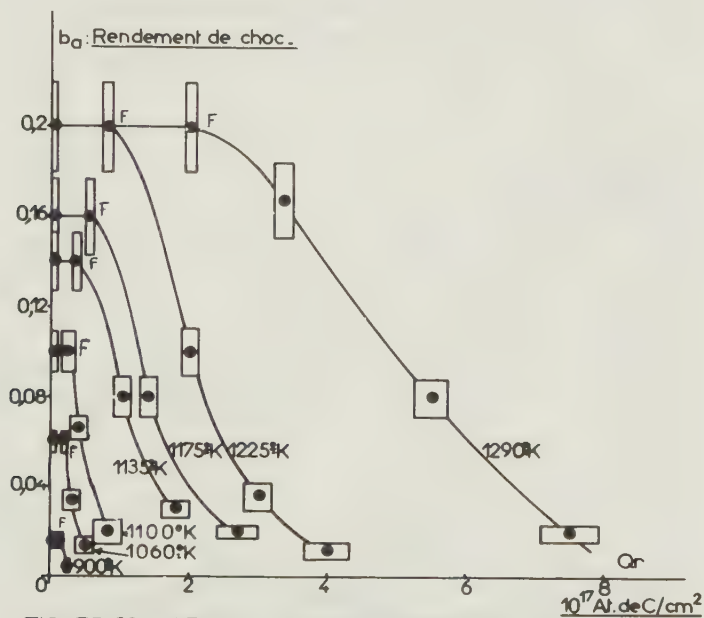


FIGURE 1.3. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC EN FONCTION DE LA QUANTITE Q_r DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $P_{O_2} = 5.10^{-5}$ torr.

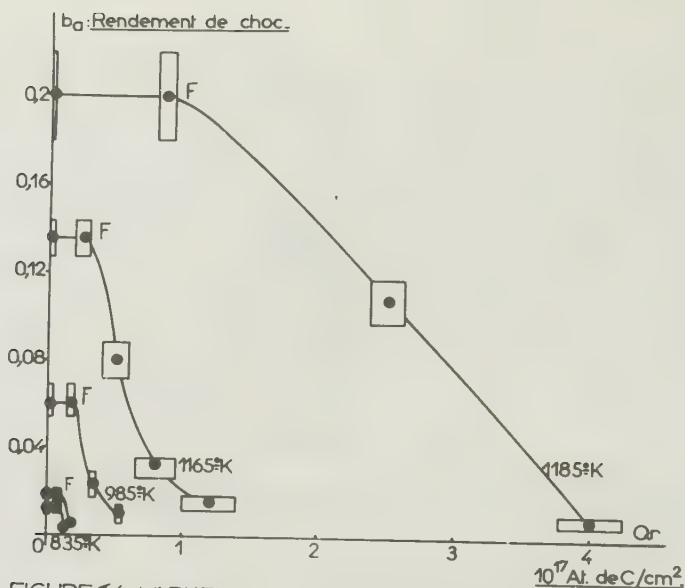


FIGURE 14. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $P_{ai}=1.10^{-4}$ torr.

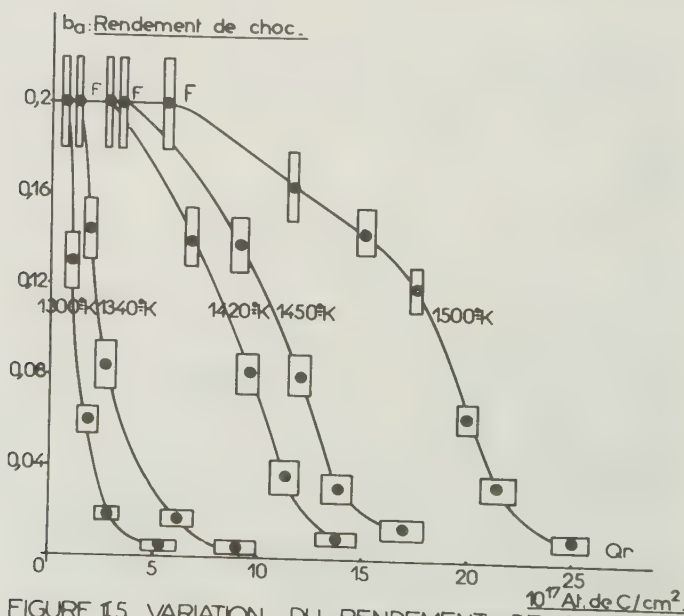


FIGURE 15. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $P_{ai}=1.5.10^{-4}$.

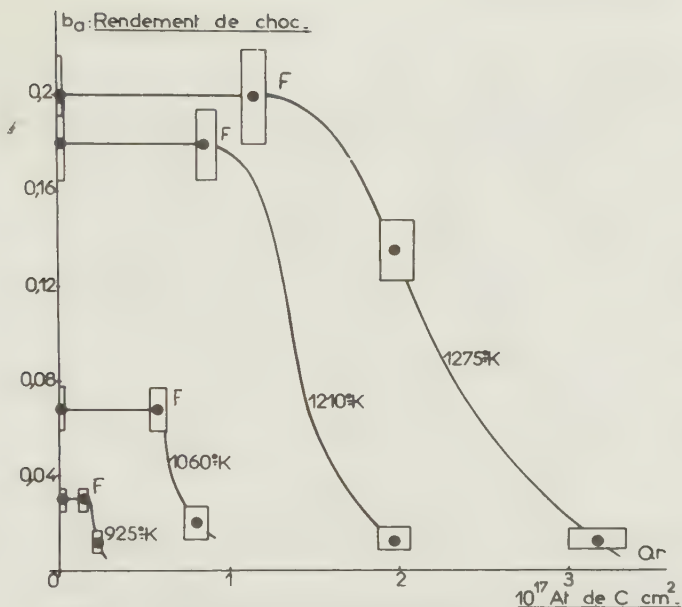


FIGURE 11.6. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ torr}$.

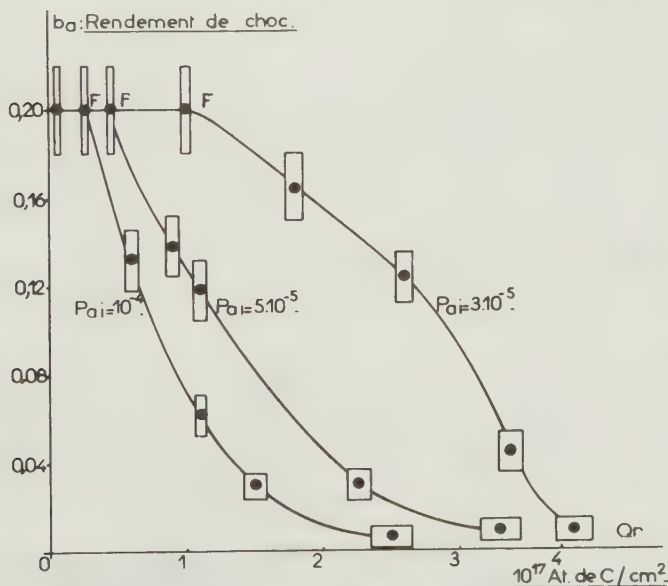


FIGURE 11.7. VARIATION DE b_0 EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN POUR DIFFERENTES VALEURS DE P_{O_2} (torr). $T = 1225^\circ \text{K}$.

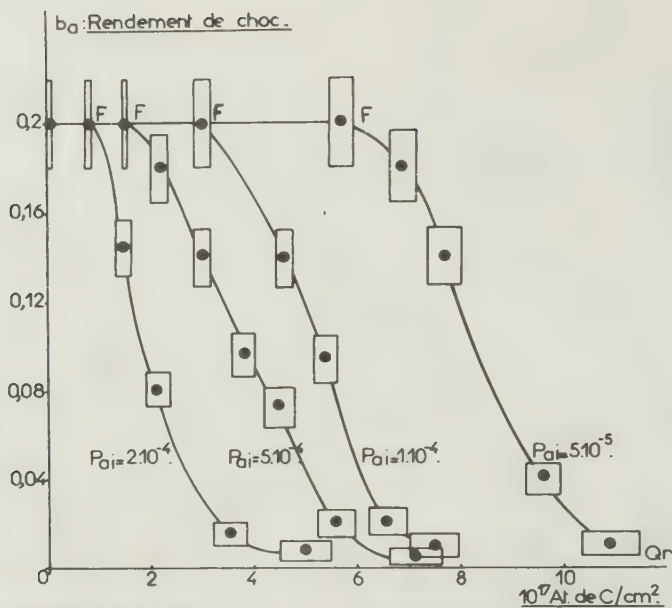


FIGURE 18. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $T=1340^\circ\text{K}$.

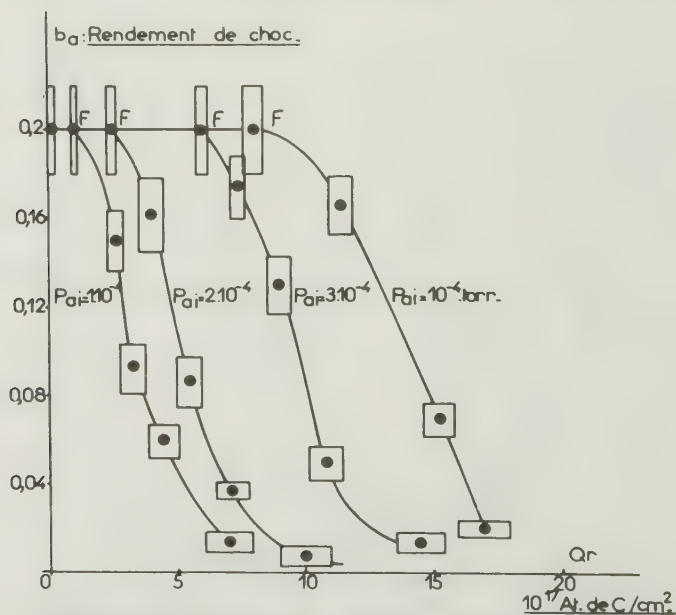


FIGURE 19. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $T=1450^\circ\text{K}$.

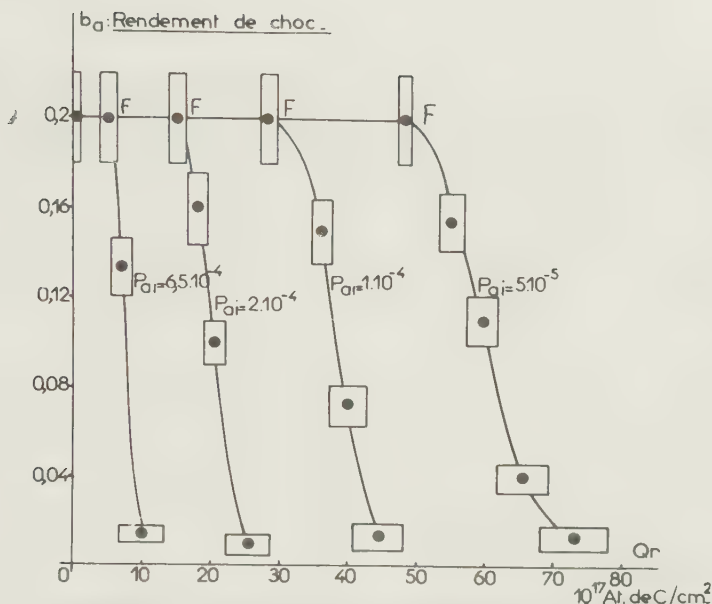


FIGURE II-10. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $T=1675^\circ K$.

Le rendement b_a reste constant jusqu'à ce qu'une certaine quantité de carbone ait été fixée dans le ruban. Puis il diminue jusqu'à une valeur de l'ordre de 5.10^{-3} , limite inférieure de sensibilité de l'installation. Soit F l'extrémité du palier horizontal des courbes donnant b_a en fonction de Q_a . Soit b_{max} le rendement de choc maximal correspondant aux paliers des courbes II-2 à II-10. Soit enfin Q_{rn} , quantité de carbone "non contaminante", la quantité de carbone maximale fixée dans le ruban pour laquelle $b_a = b_{max}$.

Les produits carbonés du tungstène (carbures) n'étant pas volatils, le carbone amené par la réaction chimique se trouve fixé dans le ruban métallique. Soit Q_r cette quantité de carbone, il vient :

$$Q_a = Q_r$$

Les valeurs de b_{max} et de Q_{rn} , pour l'ensemble des mesures sont rassemblées dans le tableau n° I-1. Comme le montrent ce tableau et les figures II-3 à II-10, la température et la pression d'éthylène ont une grande influence sur b_{max} et sur Q_{rn} . Dans le prochain paragraphe, nous étudierons la variation de b_{max} . Nous étudierons la variation de Q_{rn} dans le paragraphe suivant, consacré à la carburation du tungstène.

II-4 RENDEMENT DE CHOC MAXIMAL DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE

La variation de b_{max} en fonction de $1/T$, pour différentes

$\begin{matrix} P_{\text{air}} \\ T^{\circ}\text{K} \end{matrix}$ / P_{terr}	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
835			• 0,01 • 0,1					
900		• 0,15 • 0,1						
925			• 0,015 • 0,1					
985			• 0,06 • 0,18					
1060		• 0,06 • 0,15				• 0,07 • 0,4		
1100		• 0,1 • 0,2						
1135		• 0,14 • 0,3						
1165			• 0,13 • 0,25					
1175		• 0,16 • 0,5						
1185			• 0,2 • 0,8					
1210						• 0,18 • 0,8		
1225	• 0,2 • 1	• 0,2 • 0,5	• 0,2 • 0,3					
1275						• 0,2 • 1,2		
1290		• 0,2 • 2						
1300				• 0,2 • 0,8				
1340		• 0,2 • 6	• 0,2 • 3	• 0,2 • 1,5	• 0,2 • 1			
1350				• 0,2 • 1,2				
1420				• 0,2 • 26				
1450			• 0,2 • 10	• 0,2 • 4	• 0,2 • 6	• 0,2 • 2,5	• 0,2 • 0,5	
1500				• 0,2 • 6				
1675		• 0,2 • 50	• 0,2 • 30		• 0,2 • 15			• 0,2 • 6

Tableau I-1 donnant pour chaque température et pression initiale d'éthylène :

b_{max} — ●

$10^{17} \cdot Q_{\text{en}}$ — ○

pressions initiales d'éthylène, est donnée sur la figure II-11. Les quatre valeurs correspondant à une pression de 5.10^{-5} torr et aux températures les plus basses sont portées à titre indicatif, car leur détermination est entachée d'une erreur importante comme il a été dit en I-32.

II-41 Influence de la pression d'éthylène

Les figures II-3 à II-11 montrent que la pression d'éthylène est sans influence sur le rendement de choc maximal. La vitesse de décomposition de l'éthylène est donc du premier ordre par rapport à la pression d'éthylène.

II-42 Influence de la température

Entre 800°K et 1220°K nous déterminons pour b_{max} une énergie d'activation

$$E = 18 \pm 5 \text{ Kcal/Mole}$$

Cette valeur faible est à comparer à celle obtenue par R.W. ROBERTS (7) lors de la décomposition d'hydrocarbures sur films évaporés de Rhodium, et de Palladium en particulier. Cet auteur a trouvé une énergie d'activation de 15 Kcal/Mole, mais il opérait à des températures beaucoup plus basses que celles utilisées dans ce travail ($T < 420^{\circ}\text{K}$). Il semble malgré tout que le tungstène utilisé ici ait un comportement assez voisin de celui d'un film évaporé quant à l'activité catalytique pour la décomposition des hydrocarbures.

Au delà de 1220°K le rendement de choc maximal reste constant et égal à 0,2 jusqu'à 2500°K . Ce résultat est surprenant car on s'attendrait à voir croître ce rendement pour atteindre, à ces hautes températures, une valeur voisine de l'unité. Pour expliquer ce phénomène nous imaginerons que 20 % seulement de la surface géométrique sont actifs. Le reste serait contaminé par du carbone déposé au début de chaque essai. Nous appellerons θ_c cette fraction de surface, θ_m sera la fraction de surface non contaminée par du carbone.

Nous supposons que chaque molécule qui vient frapper la fraction θ_m , a la probabilité γ_a d'y rester chimisorbée, comme indiqué sur le schéma ci-après. Cette adsorption est immédiatement suivie d'une

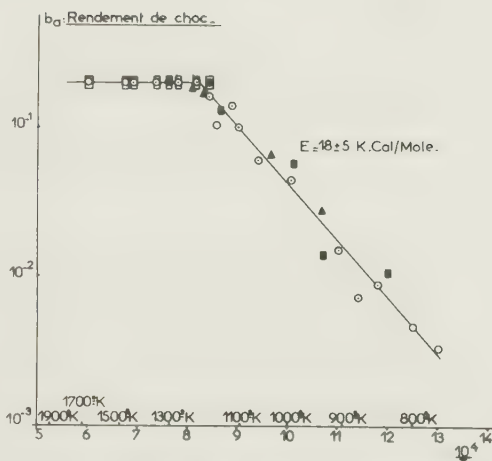
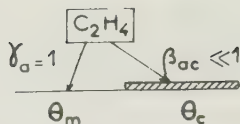


FIGURE II-11. ENERGIE D'ACTIVATION DU RENDEMENT DE CHOC b_0 DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE.

P_0 : $\circ$ 5.10^{-5} torr.
 $\blacksquare$ 10^{-4} torr.
 $\blacktriangle$ 3.10^{-4} torr.

décomposition totale en carbone et hydrogène qui s'évapore immédiatement.



De même nous supposons que chaque molécule qui vient heurter la surface contaminée, a une probabilité β_{ac} d'être décomposée au cours de ce choc. Mais, comme P. LE GOFF et M. LETORT (6) l'ont montré, β_{ac} est très petit ($\ll 10^{-3}$) et nous le négligerons systématiquement. Par conséquent :

$$b_a \approx \gamma_a \theta_m$$

Les hypothèses précédentes, ainsi que les résultats obtenus, conduisent à poser :

$$\gamma_a = 1 \text{ puisque } \theta_m = 0,2 \text{ lorsque } b_a = b_{\max} = 0,2$$

Il reste alors

$$b_a = \theta_m$$

Des résultats obtenus dans la suite de ce travail (cf. IV-412) confirmeront cette hypothèse de la contamination de la surface par du carbone. J. WACH et P. LE GOFF (9) ont mis en évidence des contaminations analogues lors de la croissance des couches de carbure CW et CW₂ dans diverses conditions. En étudiant la radiance totale de la surface du ruban et en le comparant à la radiance de surface formées de tungstène, de carbure et CW₂ ou de carbone, ces auteurs ont déterminé que, lors de la croissance de ces couches, 72 % de la surface serait recouverte par du carbone dans le cas de CW, et 18 % dans le cas de CW₂. Ce carbone est d'ailleurs impossible à éliminer même par chauffage sous vide à haute température. Seul un agent décarburant comme l'oxygène ou la vapeur d'eau permet de l'éliminer.

II-5 CARBURATION DU TUNGSTENE ET CONTAMINATION DE LA SURFACE

Tout le carbone amené par la réaction chimique reste fixé sur le ruban et provoque la formation de carbure CW ou CW₂, suivant les conditions expérimentales. A partir de la quantité de carbone Q_a , il est donc possible de connaître le titre atomique moyen X_a du ruban en carbone par la relation :

$$X_A = \frac{Q_a}{9.10^{19} + Q_a}$$

La valeur numérique 9.10^{19} représente le nombre d'atomes de tungstène contenu dans un élément de volume d'épaisseur égale à la demi épaisseur du ruban et de 1 cm^2 de surface.

E. FROMM et U. ROY (11) ont trouvé que la limite de solubilité du carbone dans le tungstène est $X_A \approx 1.10^3$ pour des températures inférieures à 2300°K.

- Pour un ruban complètement converti en CW_2 il vient :

$$X_A = 33 \% \quad X_M = 3,16 \%$$

et pour un ruban complètement converti en CW

$$X_A = 50 \% \quad X_M = 6,15 \%$$

Or d'après le diagramme de phase, nous savons que ces carbures ont des domaines d'existence différents. G.W. ORTON (12) a montré qu'en dessous de 1500°K seul CW se formerait, CW_2 étant thermodynamiquement instable. J. WACH (4) a montré que si un ruban était partiellement carburé en CW_2 , la transformation in situ de ce carbure en CW était extrêmement lente à toute température inférieure à 1500°K.

Nous étudierons essentiellement la carburation du tungstène et la contamination de la surface dans le cas simple où il n'existe qu'un seul carbure, CW. Dans le cas où les deux carbures peuvent exister ($T > 1500^\circ K$), la cinétique de croissance des différentes couches de carbures qui peuvent se former, et la contamination de la surface, sont plus complexes. Notre technique expérimentale ne nous a pas permis de déterminer la composition de notre ruban en fonction de son titre. Nous avons simplement constaté que les courbes donnant la variation du rendement de choc b_a en fonction de la quantité de carbone fixée dans le ruban, avaient la même allure que dans le cas précédent ($T < 1500^\circ K$) (cf. figure II-10) et que le rendement de choc maximal b_{max} était égal à 0,2. Mais il ne nous est pas possible, par exemple, de déterminer si l'on a en surface du carbure CW ou CW_2 lorsque $b = b_{max} = 0,2$. Il est cependant très vraisemblable que la diminution du rendement de choc que nous observons est due, comme nous le verrons lorsqu'on opère à $T < 1500^\circ K$, à un dépôt superficiel de carbone sous forme de nodules.

Avant d'exposer nos résultats concernant cette cinétique nous définirons deux régimes de carburation.

II-51 Définition des régimes réactionnel et diffusionnel

L'apport de carbone dans le métal résulte de deux processus ; la décomposition de l'éthylène en carbone et hydrogène à la surface du métal et la diffusion du carbone de la surface vers l'intérieur du solide. Si c'est la décomposition de l'éthylène qui est le processus limitatif, nous dirons que le système fonctionne en régime réactionnel. Si c'est la diffusion du carbone qui est le processus limitatif, nous dirons que le système fonctionne en régime diffusionnel.

En régime réactionnel tout le carbone amené à la surface par

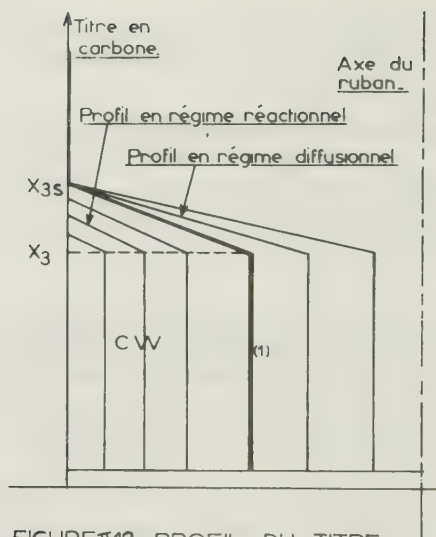


FIGURE 112. PROFIL DU TITRE EN CARBONE DANS LE RUBAN AU COURS DE LA CARBURATION ($T < 1500^\circ \text{K.}$)

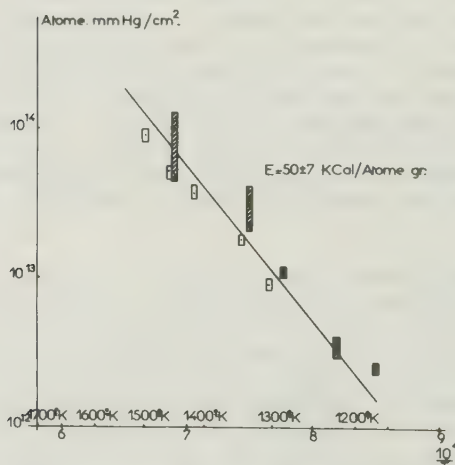


FIGURE 113. ENERGIE D'ACTIVATION DE LA DIFFUSION DU CARBONE DANS LE CARBURE CW. □ $P_a \cdot 15 \cdot 10^{-4}$ ■ $P_a \cdot 5 \cdot 10^{-5}$.

la réaction chimique diffuse rapidement à l'intérieur du métal, l'état de la surface ne varie donc pas et les fractions θ_m et θ_c restent constantes. Le régime réactionnel correspond donc pour nos résultats, à la période pendant laquelle $b = b_{\max} = 0,2$. Si nous supposons que la diffusion du carbone est régie par la loi de Fick et que le profil de concentration est linéaire dans la couche de diffusion, nous obtenons le débit de carbone :

$$\frac{dQ_a}{dt} = \frac{2 P_{ai} \cdot B_{\max}}{v_m \cdot (2\pi m_a kT)^{1/2}} = D \cdot \frac{\Delta C}{e}$$

D : coefficient de diffusion en cm^2/sec

$\frac{\Delta C}{e}$: gradient de concentration dans la couche de diffusion d'épaisseur e

Nous avons tracé sur la figure II-12 le profil de concentration en carbone dans la couche de carbure CW au cours de sa croissance, en supposant ce profil linéaire. La solution solide s'élabore rapidement, puis le carbone apparaît en surface avec un titre X_3 qui croît progressivement jusqu'à la valeur X_{3S} , limite de solubilité du carbone dans le carbure CW. Pendant toute cette période la croissance de la couche correspondante a lieu en régime réactionnel et le gradient de concentration en carbone reste constant. Lorsqu'il a atteint en surface la valeur limite X_{3S} , le titre en carbone ne peut plus augmenter, le gradient de concentration à la surface diminue : l'apport de carbone dans le ruban est limité par la diffusion à travers la couche de carbure ; on passe alors en régime diffusionnel.

Nous allons examiner dans une première partie la croissance de la couche de carbure CW en régime réactionnel et les renseignements qu'on peut en tirer quant à la diffusion du carbone dans le carbure CW. Nous examinerons dans une deuxième partie la cinétique de contamination de la surface en régime diffusionnel et essayerons d'estimer la quantité de carbone accumulée en surface.

II-52 Régime réactionnel

$$\frac{dQ_a}{dt} = \frac{2 P_{ai} \cdot B_{\max}}{v_m (2\pi m_a kT)^{1/2}} = \frac{D(X_{3S} - X_3) \cdot N}{e_n}$$

N : nombre de particules (atomes de carbone et atomes de tungstène) par cm^3 du ruban : $N \cdot x = c$

e_n : épaisseur de la couche de carbure CW correspondant à la quantité de carbone non contaminante Q_{rn}

Or, d'après la figure II-12 nous pouvons calculer Q_{rn}

$$Q_{rn} = \frac{e_n (X_3 + X_{3S}) \cdot N}{2}$$

d'où en éliminant e_n à partir de l'équation précédente

$$\frac{2P_{ai} \cdot B_{\max}}{v_m (2\pi m_a kT)^{1/2}} = \frac{D (X_{3S}^2 - X_3^2) N^2}{Q_{rn}}$$

$$Q_{rn} \cdot P_{ai} = \frac{D (X_{3S}^2 - X_3^2) \cdot N^2 \cdot v_m \cdot (2\pi m_a kT)^{1/2}}{4 \cdot B_{\max}}$$

Pour une température donnée le produit $Q_{rn} \cdot P_{ai}$ doit être constant, quand on change la pression d'éthylène. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de ce produit pour différentes valeurs de P_{ai} et pour différentes températures.

I225°K		I340°K		I450°K	
P_{ai}	$P_{ai} \cdot Q_{rn}$	P_{ai}	$P_{ai} \cdot Q_{rn}$	P_{ai}	$P_{ai} \cdot Q_{rn}$
$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{I2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{I3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{I3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{I2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{I3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{I3}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{I2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{I3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{I3}$
		$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{I3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{I3}$

Le produit $P_{ai} \cdot Q_{rn}$ apparaît raisonnablement constant à chaque température.

En portant sur un diagramme d'Arrhenius ces valeurs, ainsi que d'autres valeurs de ce produit obtenues pour des pressions d'éthylène de $5 \cdot 10^{-5}$ torr et $1,5 \cdot 10^{-4}$ torr (cf. figure II-5, II-8) nous pouvons déterminer (cf. figure II-13) l'énergie d'activation du produit $D (X_{3S}^2 - X_3^2)$, soit :

$$E = 50 \pm 7 \text{ Kcal/atome gramme}$$

Si nous supposons $(X_{3S}^2 - X_3^2)$ constant dans l'intervalle de température considéré, c'est à dire si nous supposons que les limites de composition de la phase CW ne varient pas avec la température, nous en déduisons que cette grandeur représente l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans CW.

M. PIRANI et J. SANDOR (4) ont trouvé une énergie d'activation de 59 ± 5 Kcal/atome gramme pour le produit $D (X_{3S} - X_3)$.

Il faut remarquer enfin que lors de cette carburation en régime réactionnel, le ruban est formé d'une âme de solution solide et d'une couche superficielle de carbure CW, puisque le titre atomique du ruban est très rapidement supérieur à 10^{-3} (ce qui correspond à $Q_r > 10^{17}$). Nous mesurons donc le rendement de choc de décomposition de l'éthylène sur le carbure CW qui vaut :

$$b_a = b_{\max} = 0,2$$

II-53 Régime diffusionnel

A partir du moment où le point F des courbes des figures II-7, II-8, II-9, est atteint, le flux de carbone qui diffuse vers l'intérieur du métal diminue progressivement, car l'épaisseur de la couche à traverser augmente et la différence de concentration motrice est constante. Supposons encore que tout le carbone amené sur le ruban par la réaction chimique diffuse dans le métal. Par le même raisonnement que celui du paragraphe IV-21, nous obtenons :

$$\frac{dQ_r}{dt} = \frac{dQ_a}{dt} = \frac{2 P_{ai} \cdot B_a}{v_m (2\pi m_a kT)^{1/2}} = \frac{D \cdot N^2 (X_{3S}^2 - X_3^2)}{2 Q_r}$$

Cette relation est également vraie au point F (fin de régime réactionnel) avec $B_a = B_{\max}$ et $Q_r = Q_{rn}$

$$\frac{2 P_{ai} \cdot B_{\max}}{v_m (2\pi m_a kT)^{1/2}} = \frac{D \cdot N^2 (X_{3S}^2 - X_3^2)}{2 Q_{rn}}$$

En faisant le rapport membre à membre de ces deux égalités, on obtient :

$$\frac{B_a}{B_{\max}} = \frac{Q_{rn}}{Q_r}$$

Dans les limites de l'hypothèse formulée au début de ce paragraphe, la variation de B_a en fonction de Q_r en régime diffusionnel, devrait donc être représentée par une hyperbole. Ceci suppose également que le coefficient de diffusion D ne varie pas au cours de la carburation en régime diffusionnel. Or nous avons vu au contraire qu'il apparaissait une variation importante de la température du ruban (cf. I-3) entraînant une variation du coefficient de diffusion.

Compte tenu de l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans CW, les variations de températures que nous avons estimées entraînent pour chaque mesure, une diminution du coefficient de diffusion D d'un facteur trois environ. La variation du rendement de réacteur B_a en fonction de la quantité Q_r en régime diffusionnel devrait donc être une courbe comprise entre deux hyperboles extrêmes correspondant aux valeurs

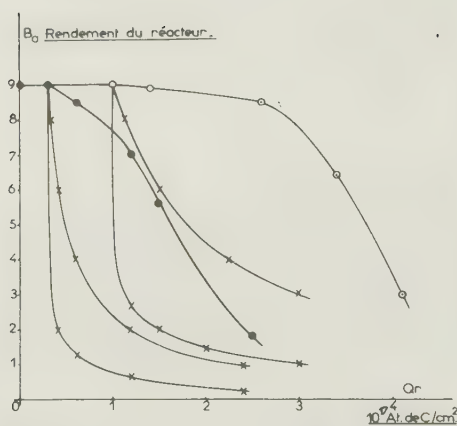


FIGURE 1.7 bis. VARIATION DU RENDEMENT B_0 EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. $T = 1225^\circ \text{K}$.

$\circ$ $P_{H_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$
 $\bullet$ $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$
 $\times$ courbe théorique.

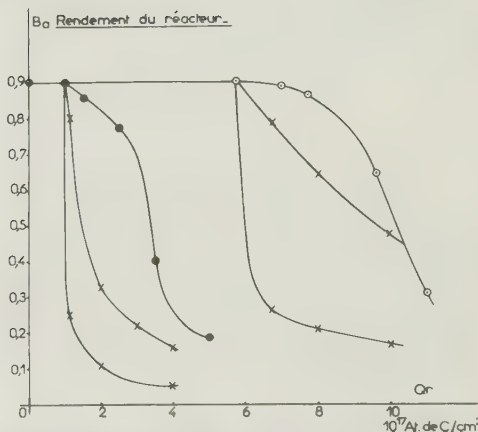


FIGURE 1.8 bis. VARIATION DU RENDEMENT DU REACTEUR B_0 EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE Q_r FIXEE DANS LE RUBAN. $T = 1340^\circ \text{K}$.

$\circ$ $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$
 $\bullet$ $P_{H_2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$
 $\times$ courbe théorique.

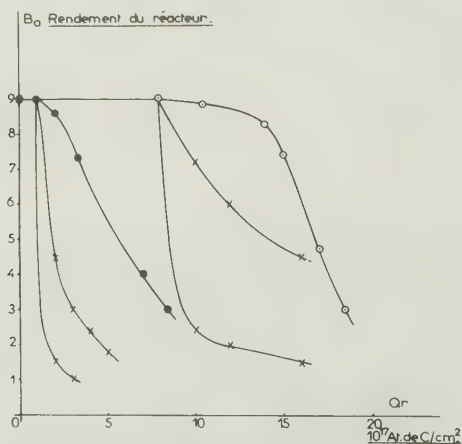


FIGURE 1.9 bis. VARIATION DU RENDEMENT DU REACTEUR B_0 EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE Q_r FIXEE DANS LE RUBAN. $T = 1450^\circ \text{K}$.

$\circ$ $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$
 $\bullet$ $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$
 $\times$ courbe théorique.

limites du coefficient de diffusion pour chaque essai. Nous avons porté sur les figures II-7 bis, II-8 bis, II-9 bis, les variations expérimentales de B_a en fonction de Q_r , correspondant aux résultats des courbes II-7, II-8 et II-9, ainsi que les hyperboles théoriques. Ces courbes ne coïncident absolument pas. La courbe expérimentale est toujours située en dehors de la fourchette des courbes théoriques correspondant au modèle simplifié décrit ci-dessus. Nous arrivons donc à cette importante conclusion :

La quantité de carbone Q_a apportée par la décomposition de l'éthylène est nettement supérieure à celle qui peut diffuser à l'intérieur du solide. La différence ne peut donc que s'accumuler en surface.

L'écart entre les courbes théoriques et expérimentales permet de calculer cette quantité Q_s de carbone qui s'accumule en surface et la contamine progressivement. En raison de la grande imprécision des courbes théoriques, nous avons seulement calculé l'ordre de grandeur de Q_s , à la fin de chaque expérience présentée sur les figures II-7 bis, II-8 bis et II-9 bis, c'est à dire quand la surface est intégralement contaminée.

Ces valeurs sont données dans le tableau ci-dessous.

T = 1225°K		T = 1340°K		T = 1450°K	
P_{ai}	Q_s	P_{ai}	Q_s	P_{ai}	Q_s
3.10^{-5}	3.10^{17}	5.10^{-5}	$4,5.10^{17}$	1.10^{-4}	9.10^{17}
1.10^{-4}	1.10^{17}	2.10^{-4}	3.10^{17}	5.10^{-4}	7.10^{17}

Une couche monoatomique correspondant à environ 10^{15} atomes par cm^2 , nous constatons que la quantité Q_s de carbone nécessaire pour contaminer complètement la surface réactive serait de l'ordre de plusieurs centaines de couches monoatomiques.

Il n'est pas vraisemblable d'imaginer que ce carbone puisse se déposer uniformément à la surface du solide, car on voit mal comment l'augmentation progressive d'épaisseur d'une telle couche pourrait provoquer une diminution progressive du rendement de choc de décomposition de l'éthylène à sa surface. Une explication plus logique consiste à admettre que le carbone contaminant n'est pas réparti uniformément à la surface du substrat. La surface géométrique contaminée θ_c serait celle occupée par des "nodules" de carbone d'épaisseur notable. Il faudrait supposer que l'éthylène, après chimisorption sur le substrat (formé de carbure CW_2 ou CW), aurait une mobilité superficielle suffisante pour que le carbone formé vienne se fixer à la surface de nodules qui croîtraient à partir de "germes" constitués par des sites préférentiels de la surface.

Celle-ci serait entièrement contaminée quand les nodules se seraient tous rejoints les uns aux autres, et auraient formé un "pavage" complètement couvrant et imperméable. On peut alors imaginer que l'épaisseur de cette couche contaminante serait de l'ordre de grandeur de rayon des nodules (supposés sphéroïdaux), c'est à dire encore de l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre "sites" initiaux à partir desquels les nodules se sont développés.

Représentons cette hypothèse par un modèle simple, celui des nodules hémisphériques croissant



sur une surface plane comme indiqué sur le schéma ci-dessus.

L'apport de n atomes de carbone sur un nodule a pour effet d'augmenter son volume et la surface A' qu'il recouvre sur le ruban. Nous trouvons (cf. annexe II) :

$$\frac{2}{3} A'^{3/2} = v.n.\sqrt{\pi}$$

où v est le volume spécifique d'un atome de carbone ($v \approx 10^{-23} \text{ cm}^3$). Soit p le nombre de sites de nucléation par cm^2 , la surface sera complètement contaminée quand chaque nodule occupera en moyenne une aire $A' = 1/p$. En prenant pour n la valeur moyenne du tableau précédent, soit $n = 5.10^{17}/p$, il vient :

$$p \approx 5.10^9 \text{ sites/cm}^2$$

En supposant ces sites uniformément répartis sur la surface, la distance moyenne δ entre sites voisins serait de l'ordre de 1000 à 1500 Angströms. Ces valeurs que nous donnons ici ne sont que des ordres de grandeur. Cependant elles sont comparables à celles trouvées par J. BENARD (13) lors de l'oxydation du fer à 1100°K. Cet auteur a montré que le nombre de germes par unité de surface dépendait de la face cristalline considérée, et variait de $1,34 \cdot 10^8$ germes/ cm^2 pour la face 100 du fer, à 10^6 germes/ cm^2 pour la face 110.

BIBLIOGRAPHIE

- (I) M. ANDREWS, S. DUSHMAN - J. Phys. Chem. 27 (1923) (270)
- (2) M. ANDREWS, S. DUSHMAN - J. Phys. Chem. 29 (1925) (462)
- (3) C.W. HORSTING - J. Of. App. Physics 18 (1947) 95
- (4) M. PIRANI, J. SANDOR - J. Inst. of Metals 73 (1947) 385
- (5) L.N. ALEKSANDROV - Inst. Chem. Eng. (1963) vol. 3 n° I, 108
- (6) P. LE GOFF et M. LETORT - J. Chim. Phys. 1957 p. 3
- (7) R.W. ROBERTS - British Journal of App. Phys. vol. I4 p. 485 (1963)
- (8) A.J.B. ROBERTSON - Advances in mass Spectrometry 1959 p. 559
- (9) J. WACH et P. LE GOFF - Revue des Hautes températures et réfractaires
t. 3 1966 p. 265
- (10) PHAN DONG - Thèse état - Paris (1965)
- (II) E. FROMM, U. ROY - Phys. Stat. Sol. 9.K 83 (1965)
- (I2) G.W. ORTON - Trans. of Metals Soc. AIME 600 vol. 230 - April 1964
- (I3) J. BENARD - "Oxydation des métaux" Tome I - p. 74 Gauthiers-Villars
Paris (1962)

CHAPITRE III

DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM

RESUME

Comme dans le cas du tungstène, la décomposition de l'éthylène sur le rhénium, ne donne que de l'hydrogène et du carbone qui diffuse à l'intérieur du métal. Nous ne reviendrons pas sur ce résultat dans la suite de cet exposé. Par contre le rendement de choc b_a de décomposition de l'éthylène varie dans des limites et suivant des lois totalement différentes de celles observées pour le tungstène. Au début de chaque mesure le rendement de choc est très élevé, voisin de l'unité. Il diminue rapidement pour atteindre des valeurs très faibles, inférieures à la limite de sensibilité de notre installation ($b_a < 5 \cdot 10^{-3}$). La carbonation du rhénium qui ne donne qu'une solution solide de titre atomique maximum de 2,8 % environ, et la contamination de la surface par le carbone, jouent, comme dans le cas du tungstène, un rôle déterminant dans la cinétique de décomposition de l'éthylène. Nous déterminerons la variation de concentration superficielle en carbone au cours de la carbonation du ruban, à partir des lois générales de la diffusion, ce qui permettra de rendre compte des résultats expérimentaux. A haute température, ($T > 2000^\circ K$), il apparaît une évaporation du carbone. Cet élément, qui s'accumule à la surface du ruban, a, dès $2200^\circ K$, une tension de vapeur qui n'est plus négligeable.

Dans un premier paragraphe, nous exposerons les résultats expérimentaux concernant la variation du rendement de choc en fonction de la quantité de carbone Q_a amenée sur le ruban par la réaction chimique, pour différentes températures et pressions initiales d'éthylène. Le paragraphe suivant traitera des propriétés du rhénium et du système rhénium-carbone à partir des résultats de la littérature et de nos propres mesures. A partir de ces données, nous discuterons et interpréterons nos résultats dans un dernier paragraphe.

III-1 RENDEMENT DE CHOC DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE

La figure III-1 donne la variation en fonction du temps, de la pression partielle d'éthylène dans le réacteur au cours de mesures effectuées pour une pression initiale d'éthylène donnée et pour diverses

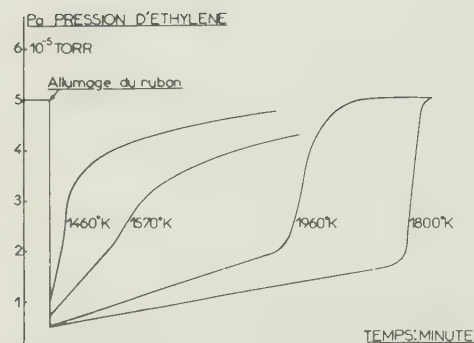


FIGURE III-1 VARIATION DE LA PRESSION PARTIELLE D'ETHYLENE DANS LE REACTEUR EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES TEMPERATURES: $P_{01} = 5 \cdot 10^{-5}$ torr

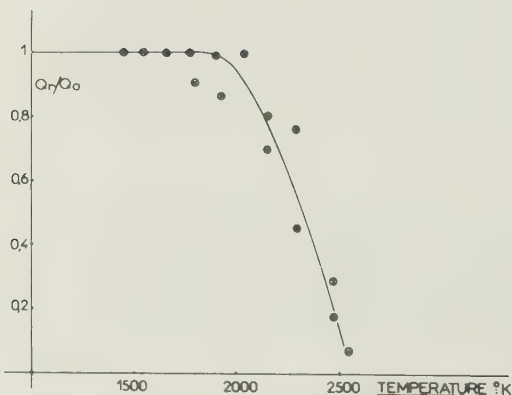


FIGURE III-4 VARIATION DU RAPPORT Q_r/Q_a EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR UNE MEME DUREE D'EXPERIENCE. $\circ P_{01} = 5 \cdot 10^{-5}$ torr, $\bullet P_{01} = 110^{-4}$ torr

températures. Les résultats sont donnés sur les figures III-2 et III-3 où on a représenté, comme dans le cas du tungstène, les variations de b_a en fonction de Q_a pour différentes températures du ruban et pour des pressions initiales d'éthylène de $1 \cdot 10^{-4}$ torr et $5 \cdot 10^{-5}$ torr. La quantité de carbone Q_a n'est pas toujours égale à la quantité Q_r fixée dans le ruban. Dans les tableaux portés par les figures III-2 et III-3, sont indiquées les quantités de carbone Q_r , recueillies par décarbonation après chaque mesure. La figure III-4 donne la variation du rapport Q_r/Q_a en fonction de la température pour les résultats précédents (pour des durées d'expérience égales). Ce rapport reste égal à un jusque vers 2000°K. Au-delà de cette température, il diminue, ce qui montre que le bilan de carbone n'est plus correct.

Ces résultats diffèrent, par de nombreux traits, de ceux obtenus avec le tungstène. Alors que le rendement de choc maximal était dans ce cas égal à 0,2, le rendement de choc initial est ici plus élevé, voisin de l'unité, compte tenu de la précision des mesures. Cette valeur initiale ne dépend ni de la température, ni de la pression initiale d'éthylène dans le réacteur, pour des températures comprises entre 1400°K et 2500°K et des pressions initiales d'éthylène comprises entre $5 \cdot 10^{-5}$ torr et 10^{-4} torr.

A partir de cette valeur initiale les variations de b_a en fonction de Q_a dépendent de la température. Nous distinguerons trois domaines :

- Pour des températures comprises entre 1460°K et 2000°K, le rendement de choc b_a diminue régulièrement jusqu'à une valeur voisine de 0,15. Il n'apparaît plus de palier horizontal avec $b_a = b_{\max} = 0,2$ comme dans le cas du tungstène. Après avoir atteint cette

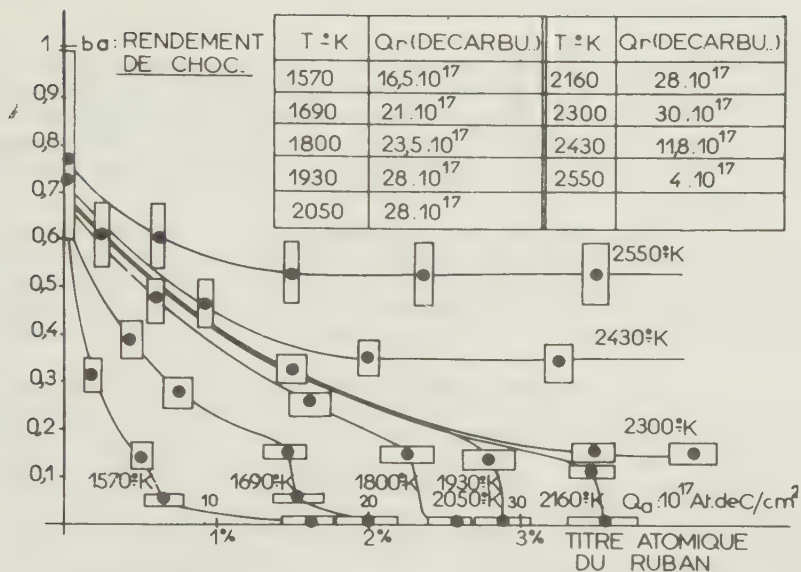


FIGURE 12. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC ba EN FONCTION DE LA QUANTITE Q_r DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. P_{aj}=10⁻⁴ torr.

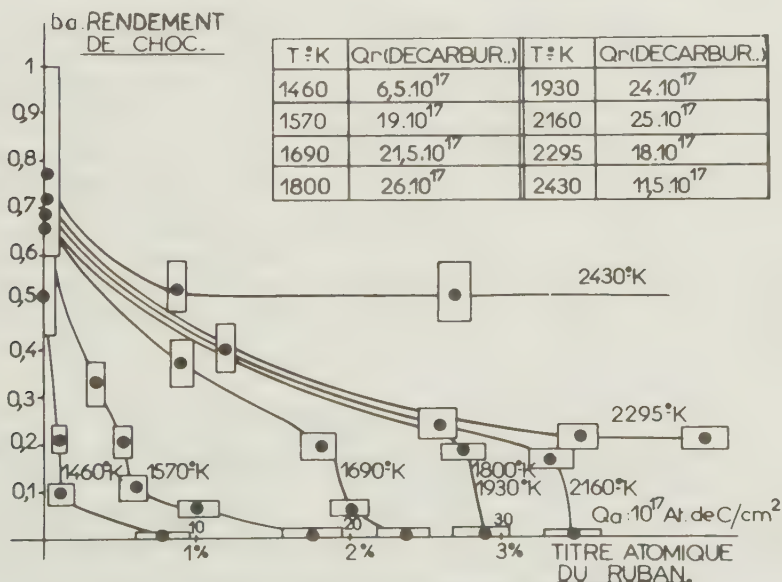


FIGURE 13. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC ba EN FONCTION DE LA QUANTITE Q_r DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. P_{aj}=5.10⁻⁵ torr.

valeur, b_a diminue ensuite rapidement jusqu'à des valeurs inférieures au seuil de sensibilité de l'installation pour des températures comprises entre 1800°K et 2050°K. Pour des températures inférieures, cette diminution rapide a lieu jusqu'à $b_a = 0,05$, et est suivie d'une diminution plus lente. Dans ce domaine de température, le bilan de carbone est bien vérifié.

- Pour des températures comprises entre 2000°K et 2200°K les courbes obtenues ont la même allure générale que dans le cas précédent. Mais les bilans de carbone à la fin des essais ne sont plus corrects (cf. figure III-4). Il faut donc admettre qu'une partie du carbone amené par la réaction chimique va se fixer ailleurs que sur le ruban de rhénium.

- Pour des températures supérieures à 2200°K environ, un phénomène nouveau apparaît. Après une diminution initiale du rendement b_a , celui-ci se maintient constant pendant une durée infinie. La valeur b_a atteinte à l'équilibre, dépend de la température et de la pression d'éthylène. La quantité de carbone amenée sur le ruban par la réaction chimique peut augmenter indéfiniment. Par contre, la quantité de carbone Q_R fixée dans le métal est finie, elle n'augmente plus à partir du moment où b_a atteint sa valeur constante. Il faut donc admettre que du carbone quitte le ruban et va se fixer ailleurs. Un dépôt apparaît d'ailleurs sur les parois en verre du réacteur.

III-2 SYSTEME CARBONE-RHENIUM

Comme d'autres auteurs (1-3) l'ont déjà indiqué, la carbonation du rhénium ne donne qu'une solution solide carbone rhénium. Aucune phase nouvelle n'apparaît par analyse aux rayons X (cf. annexe III). Ce résultat est en outre confirmé par des mesures de résistance électrique du ruban au cours de sa carbonation. Cette méthode, mise au point et utilisée par J. WACH et P. LE GOFF (4) n'a indiqué la formation d'aucun composé défini. Le titre atomique limite de cette solution solide est :

$$X_A = (2,8 \pm 0,8) \text{ atome \% pour } 1900^\circ\text{K} < T < 2000^\circ\text{K}$$

Les tensions de vapeur du carbone et du rhénium, données par S. DUSHMAN (5) et par E.R. PLANTE et R. SZWARC (6) peuvent être représentées par la relation :

$$\text{Log } P \text{ (torr)} = A - B/T$$

$$A = 12,5 \quad B = 39,1 \cdot 10^3 \text{ pour le carbone}$$

$$A = 9,2 \quad B = 38 \cdot 10^3 \text{ pour le rhénium}$$

Les vitesses d'évaporation de ces éléments en fonction de la température sont données sur la figure III-5, en supposant un coefficient d'évaporation égal à un, soit :

$$\text{vitesse d'évaporation} = P / (2\pi m_a kT)^{1/2}$$

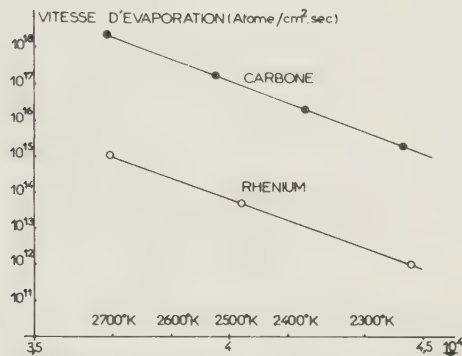


FIGURE 15. VARIATION DE LA VITESSE D'EVAPORATION DU CARBONE ET DU RHENIUM AVEC LA TEMPERATURE.

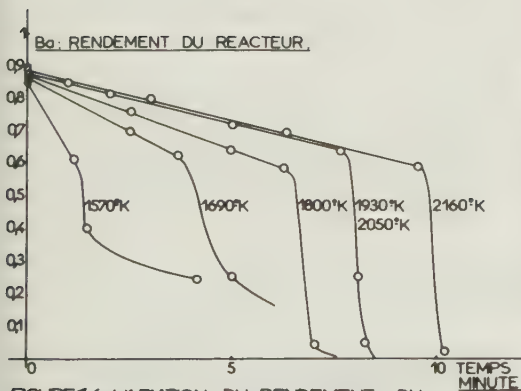


FIGURE 16. VARIATION DU RENDEMENT DU REACTEUR EN FONCTION DU TEMPS. $P_{01}=10^{-4}$ torr.

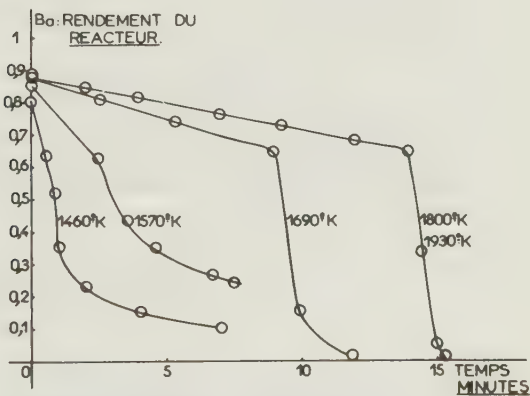


FIGURE 17. VARIATION DU RENDEMENT DU REACTEUR EN FONCTION DU TEMPS. $P_{01}=5.10^{-5}$ torr.

III-3 INTERPRETATION DES RESULTATS

Avec la même nomenclature que pour le tungstène (cf. II-32), le rendement de choc b_a s'écrit :

$$b_a = \gamma_a \theta_m + \beta_{ac} \theta_c$$

Comme avec le tungstène, la probabilité de décomposition par choc sur la couche contaminée, β_{ac} , est extrêmement faible, ($\beta_{ac} \ll 10^{-3}$) d'où :

$$b_a \approx \gamma_a \theta_m$$

Au début de chaque expérience le rendement de choc b_a est voisin de l'unité, ce qui conduit à poser :

$$\theta_m = 1 \quad \text{et} \quad \gamma_a = 1$$

d'où

$$b_a \approx \theta_m$$

Sur les courbes des figures III-2 et III-3 b_a , donc θ_m , diminuent quand Q_a augmente. Une partie du carbone amené sur le ruban contamine la surface, une autre partie diffuse dans le métal. La carbonation du ruban a donc lieu en régime diffusionnel, tel que nous l'avons défini plus haut (cf. II-52).

Pour interpréter les résultats, nous étudierons donc la diffusion du carbone dans le rhénium, en déterminant, à partir des lois générales de la diffusion, le gradient de concentration en carbone au cours de la carbonation du ruban, ainsi que la concentration en carbone à la surface.

Au début de chaque essai, lorsque b_a diminue de 1 à 0,15 (cf. figures III-2 et III-3), le rendement du réacteur B_a varie linéairement de 0,8 à 0,65 environ en fonction du temps comme il est indiqué sur les figures III-6 et III-7. (Les courbes de ces figures sont une autre façon de présenter les résultats donnés sur les figures III-2 et III-3).

$$B_a = B_{ai} - U.t$$

$$B_{ai} = \text{rendement du réacteur au début de l'essai}$$

$$U = \text{constante qui dépend des conditions expérimentales}$$

Or le débit de matière à la surface du ruban est proportionnel à B_a (cf. 1-63). Comme enfin la quantité de carbone qui s'accumule à la surface, est négligeable devant la quantité qui diffuse (cf. annexe III-2), le débit de carbone dans la couche diffusionnelle varie donc linéairement en fonction du temps pour $0,15 < b_a < 1$. Compte tenu des conditions particulières du système que nous pouvons assimiler à un milieu infini limité par deux plans parallèles, (cf. (7) et annexe III-2), ce profil de concentration en carbone $C(x,t)$ dans le ruban est donné par la relation :

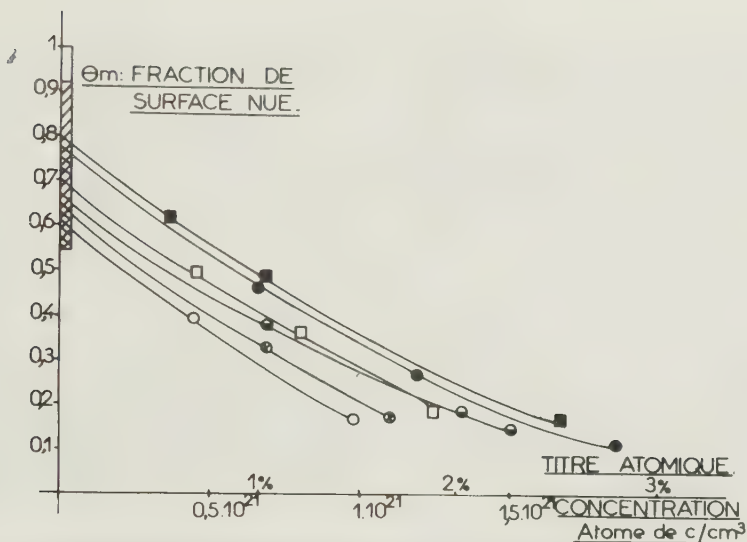


FIGURE 18. VARIATION DE LA FRACTION DE SURFACE NUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION SUPERFICIELLE EN CARBONE .

$$C(x,t) = \frac{4 g_{ai} \cdot B_{ai}}{v_m} \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \cdot \left[\sum_{n=0}^{n=\infty} i \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)1+x}{2 (Dt)^{1/2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty} i \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)1-x}{2 (Dt)^{1/2}} \right] \quad (\text{III-31})$$

$$- \frac{16 g_{ai} \cdot U \cdot t}{v_m} \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \cdot \left[\sum_{n=0}^{n=\infty} i^3 \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)1+x}{2 (Dt)^{1/2}} + \sum_{n=0}^{n=\infty} i^3 \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)1-x}{2 (Dt)^{1/2}} \right]$$

Dans les limites fixées plus haut : $0,15 < b_a < 1$

avec :

$$g_{ai} = \frac{P_{ai}}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

x : abscisse d'un point à l'intérieur du ruban, l'origine étant sur l'axe

Pour calculer la concentration en carbone à la surface, il suffit de faire $x = 1$ (demi épaisseur du ruban) dans l'expression (III-31), ce qui donne :

$$C(1,t) = \frac{4 g_{ai} \cdot B_{ai}}{v_m} \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \cdot \left[\sum_{n=0}^{n=\infty} i \operatorname{erfc} 0 + 2 \sum_{n=0}^{n=\infty} i \operatorname{erfc} \frac{(n+1)l}{(Dt)^{1/2}} \right] - \frac{16 g_{ai} \cdot U \cdot t}{v_m} \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \cdot \left[\sum_{n=0}^{n=\infty} i^3 \operatorname{erfc} 0 + 2 \sum_{n=0}^{n=\infty} i^3 \operatorname{erfc} \frac{(n+1)l}{(Dt)^{1/2}} \right] \quad (\text{III-32})$$

T°K	D, cm ² /sec
I570	3,5.10 ⁻⁹
I690	1,3.10 ⁻⁸
I800	3.10 ⁻⁸
I930	9.10 ⁻⁸

Pour calculer $C(1,t)$, il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion D . Le tableau ci-contre donne les valeurs moyennes trouvées pour différentes températures, par une méthode qui sera exposée au chapitre V.

Nous pouvons donc calculer $C(1,t)$ dans différentes conditions. Il est apparu intéressant de relier cette propriété superficielle du ruban à la fraction de surface nue θ_m , donc au rendement de choc b_a , puisque $b_a = \theta_m$. La figure III-8 donne les variations de θ_m en fonction de $C(1,t)$ pour différentes températures et pressions initiales d'éthylène.

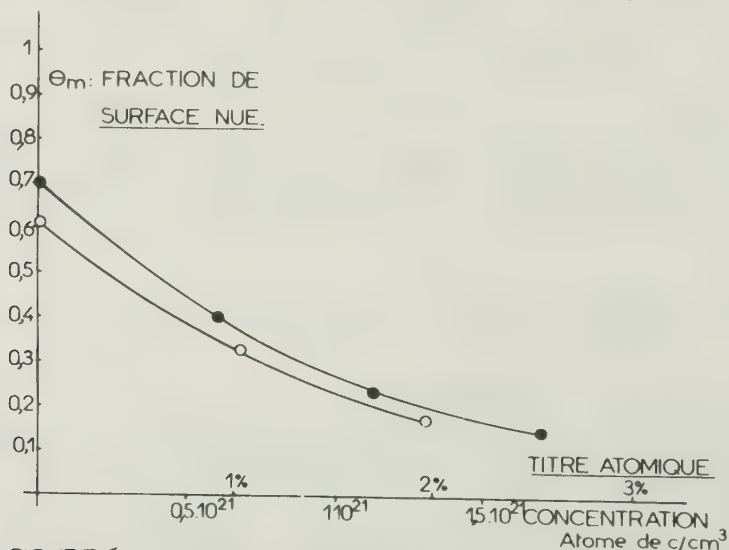


FIGURE III-9. VARIATION DE LA FRACTION DE SURFACE NUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION SUPERFICIELLE EN CARBONE.

Cependant les courbes de la figure III-8, sont données en supposant que le coefficient de diffusion D ne varie pas au cours de la carbonation du ruban. Or la carbonation s'accompagne d'une diminution de température comprise entre 60° et 70° (cf. I-64) qui correspond à une diminution du coefficient de diffusion d'un facteur 1,6 à 1,7 dans le domaine de température considéré (cf. énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le rhénium, (V-23)). On a tracé sur la figure III-9 les nouvelles variations de θ_m en fonction de $C(l,t)$ pour les températures extrêmes du domaine d'étude (1930°K et 1570°K), avec les valeurs du coefficient de diffusion ainsi corrigées. Ce sont les valeurs de ce coefficient à la fin de chaque essai. Ces courbes sont assez voisines. En particulier lorsque $b_a \approx 0,15$ environ, nous obtenons $C(l,t)$ compris entre $1,25.10^{21}$ et $1,7.10^{21}$ atome de carbone/ cm^3 , ce qui correspond à un titre atomique compris entre 2 % et 2,6 %. Ces valeurs sont assez voisines du titre limite trouvé (2,8 %). Ainsi lorsque la contamination rapide de la surface apparaît ($b_a < 0,15$ sur les figures III-2 et III-3), le titre en carbone à la surface correspond approximativement à la limite de solubilité du carbone dans le rhénium. Nous allons maintenant interpréter et discuter les résultats.

III-31 Résultats obtenus à moins de 2000°K

Tout le carbone amené en surface par la réaction chimique, diffuse à l'intérieur du métal, nous pouvons écrire :

$$\frac{2 P_{ai} \cdot B_a}{v_m \cdot (2\pi m_a kT)^{1/2}} = D \cdot \frac{\partial C(l,t)}{\partial x} \quad (\text{III-33})$$

Pour une même valeur de P_{ai} et de B_a , donc de b_a , le gradient de concentration en carbone est d'autant plus faible que le coefficient de diffusion D est plus grand.

Compte tenu de ce qui précède, nous avons représenté de façon approximative sur le schéma 1 ci-contre, le profil du titre en carbone dans le ruban. A haute température $1930^\circ\text{K} < T < 2000^\circ\text{K}$, la diffusion est rapide et le profil est très "plat" (trait plein). Lorsque la concentration superficielle atteint 2,8 %, le ruban est saturé en carbone. A partir de ce moment cet élément ne peut que se déposer à la surface qui se contamine très rapidement ; le rendement b_a diminue donc très vite, depuis la valeur 0,5 jusqu'à des valeurs inférieures au

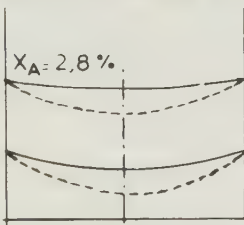


Schéma 1

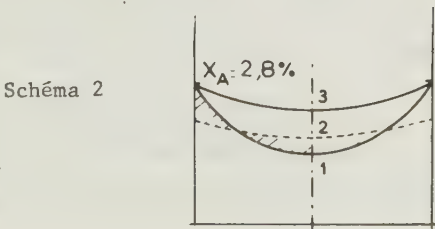


Schéma 2

seuil de sensibilité de l'installation ($b_a < 5 \cdot 10^{-3}$). A plus basse température, la diffusion est moins rapide, le profil du titre en carbone (traits pointillés) est moins plat. Lorsque le titre atteint sa valeur limite $X_A = 2,8 \%$ en surface, le ruban n'est pas saturé en carbone. Une partie de cet élément, amené en surface par la réaction chimique, peut encore diffuser à l'intérieur du métal, et la contamination de la surface est moins rapide qu'à haute température. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'à la fin des expériences, le ruban n'était pas saturé en carbone ; un chauffage sous vide à 2000°K pendant 15 minutes environ, permet de décontaminer partiellement la surface par diffusion du carbone vers l'intérieur du métal comme le montrent les résultats indiqués sur la figure III-10. Après avoir carboné le ruban à 1560°K , nous effectuons en A un chauffage sous vide à 2000°K pendant 15 minutes. A partir de A₁, nous recarbonons le ruban et ainsi de suite jusqu'en A₄. Ces chauffages sous vide ont pour effet d'uniformiser la concentration en carbone comme indiqué sur le schéma ci-dessus. Nous avons représenté en trait plein le profil de concentration (1) à la fin de la première carbonation, en pointillé le nouveau profil (2) après chauffage sous vide, (cf. schéma 2 ci-dessus). Puisqu'il n'y a pas de perte de carbone les aires hachurées doivent être égales. A partir de ce nouvel état du ruban, la carbonation effectuée jusqu'en A₂ aboutit au profil n°3 sur le schéma ci-dessus. Les chauffages sous vide abaissent le gradient de concentration au voisinage de la surface, la vitesse de diffusion du carbone sera donc, après chaque chauffage, plus lente et la contamination de la surface plus rapide. A partir du 4^e chauffage sous vide, le rendement de choc que l'on mesure est voisin de la limite de sensibilité de notre installation. Nous ne pouvons cependant pas affirmer que le ruban est à cette température saturé en carbone.

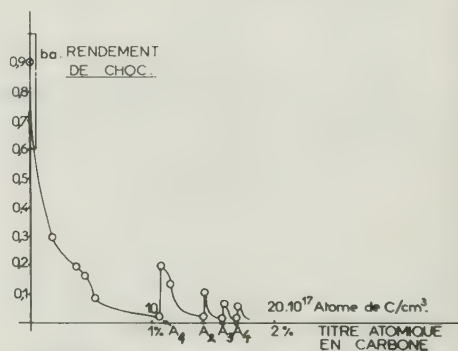
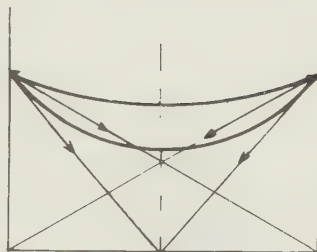


FIGURE III-10. RENDEMENT DE CHOC EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN. EFFET D'UN CHAUFFAGE SOUS VIDE (points A). $T=1570^\circ\text{K}$.

Examinons maintenant l'influence de la pression sur les courbes $b_a = f(Q_r)$. Sur les figures III-2 et III-3 ces courbes ont des allures identiques. Le rendement de choc initial ($Q_r = 0$) ne dépend pas de la pression. La vitesse de décomposition de l'éthylène sur rhénium non carboné est donc du premier ordre par rapport à la pression d'éthylène.

Toutes choses égales par ailleurs, l'équation III-33 montre que le gradient de concentration au voisinage de la surface est proportionnel à P_{a1} . Représentons sur le schéma ci-après les profils de concentration en carbone lorsque $b_a \approx 0,15$, soit $X_A \approx 2,8 \%$, pour une même température et pour deux pressions d'éthylène dans un rapport deux. Ce schéma indique,

qualitativement du moins, que la quantité de carbone contenue dans le ruban est plus faible lorsque la pression est la plus forte. C'est bien ce que nous constatons expérimentalement en comparant les courbes des figures III-2 et III-3. Pour une même température et une même valeur de b_a , Q_r est plus faible pour $P_{ai} = 10^{-4}$ torr que pour $P_{ai} = 1.10^{-5}$ torr, sans qu'il soit possible cependant d'établir une loi comme nous l'avons fait dans le cas du tungstène (cf. II-52).



III-32 Interprétation des résultats obtenus à plus de 2000°K

Une partie du carbone amené par la réaction chimique va se fixer ailleurs que sur le ruban. La tension de vapeur du carbone à ces températures est loin d'être négligeable comme nous l'avons vu (cf. III-22). C'est ce phénomène qui permettra d'interpréter les résultats. Mais nous examinerons également la possibilité d'une disparition du carbone par effet "getter", c'est à dire par adsorption d'éthylène par le film déposé sur les parois de l'ampoule.

Sur le film, une fraction de l'éthylène introduit dans le réacteur pourrait se fixer et sans doute se décomposer. Ce film, pour remplir son rôle, devrait être formé d'atomes de rhénium dont la vitesse d'évaporation devrait être supérieure, ou tout au plus égale à la vitesse de consommation d'éthylène.

Or à 2550°K par exemple, la vitesse d'évaporation du rhénium est de l'ordre de 10^{14} atome/cm².sec, alors que la vitesse de consommation d'éthylène, déduite de l'ordonnée du palier correspondant sur la figure III-2, est de $3,3.10^{15}$ molécules/cm².sec, soit 33 fois plus grande. Le rhénium qui se condense sur les parois du réacteur ne peut donc jouer le rôle de "getter" pour l'éthylène. Le film qui se dépose sur les parois est donc essentiellement composé de carbone qui s'évapore du ruban. Nous avons vérifié cette évaporation de la manière suivante :

Après avoir carboné le ruban jusqu'à ce que sa teneur en carbone atteigne la valeur maximale, nous chauffons le ruban sous vide à haute température (T 2000°K). En recarbonant à nouveau le ruban, la quantité de carbone nécessaire pour l'amener dans le même état que précédemment donne la quantité qui s'est évaporée lors du chauffage sous-vide. La figure III-11 donne la quantité de carbone évaporée Q_e , en fonction du temps de chauffage sous vide à 2300°K et 2550°K.

Enfin nous avons comparé les vitesses d'évaporation mesurées

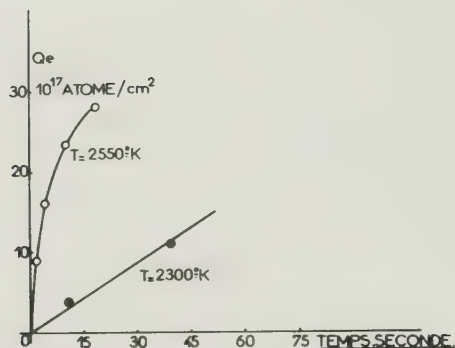


FIGURE 1.11. QUANTITE DE CARBONE EVAPORE EN FONCTION DU TEMPS DE CHAUFFAGE SOUS VIDE.

pour des températures supérieures à 2000°K , avec les tensions de vapeur et les vitesses d'évaporation données dans la littérature en supposant idéale la solution solide carbone-rhénium.

La figure III-12 donne les variations de tension de vapeur de la solution solide carbone/rhénium en fonction de son titre pour différentes températures. Au delà du titre limite de 2,8 % la pression partielle de carbone est égale à sa tension de vapeur. Nous les avons déterminées à partir des vitesses de vaporisation déduites des paliers horizontaux des courbes des figures III-2 et III-3.

Ces paliers résultent en effet d'un état stationnaire. Tout le carbone amené sur le ruban par la réaction chimique s'évapore. On constate sur la figure III-12 un bon accord entre ces points expérimentaux et les droites théoriques donnant la pression de vapeur du carbone.

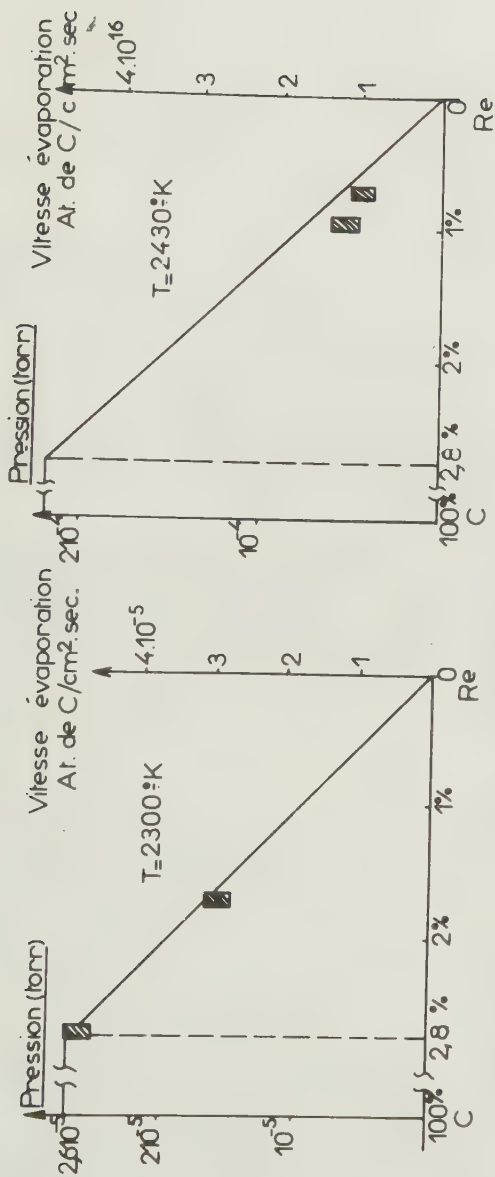


FIGURE 1.12 TENSION DE VAPEUR DE LA SOLUTION SOLIDE CARBONE-RHENIUM POUR DIFFERENTES TEMPERATURES.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. TRIBALAT - Rhénium et Technétium - Gauthiers-Villars - Paris (1957)
- (2) J.E. HUGUES - Journal of the lers Common metal - vol. I (1959) p. 377
- (3) E. FROMM et U. ROY - Phys. Stat. Sol. 9 K 83 (1965)
- (4) J. WACH et P. LE GOFF - Revue des Hautes Températures et réfractaires
t. 3 (1966) p. 165-178
- (5) S. DUSHMAN - J. Wiley and Son - London (1965)
- (6) E.R. PLANTE et R. SZWARC - J. of Res. of the Nat^e bur of S^d - vol.
70 A n° 2 - Mars-Avril 1966 p. 175-179
- (7) H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER - Oxford University Press (1959)

CHAPITRE IV

DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE TUNGSTENE EN PRESENCE D'OXYGENE

RESUME

L'influence de l'oxygène sur la décomposition de l'éthylène à la surface du tungstène dépend de plusieurs facteurs : température du métal, rapport $P_0/P_a = \alpha$, nature de la surface du métal. Lorsque le rapport α est inférieur à l'unité, le métal se carbure et il y a une contamination de la surface analogue à celle observée lors de la décomposition de l'éthylène sans oxygène. Le rendement de choc a la même valeur maximale : ($b_{\max} = 0,2$). Lorsque α est supérieur à un (excès d'oxygène), il n'y a plus carburation du métal, mais contamination de la surface par l'oxygène. Cependant, pour des températures très élevées, 2475°K environ, nous obtenons un rendement de choc voisin de l'unité quelque soit la valeur de α . Enfin dans certaines conditions, la surface peut être entièrement contaminée par de l'oxygène, malgré la présence d'un excès d'éthylène dans la phase gazeuse ($\alpha < 1$). Nous verrons toutefois que cet état est instable et disparaît rapidement dès qu'il se forme une "plaie" dans le film d'oxygène chimisorbé.

Nous étudierons d'abord la nature des produits formés au cours de cette réaction et examinerons ensuite le comportement de l'oxygène sur le tungstène carburé. Dans un paragraphe suivant nous étudierons l'influence de l'oxygène sur le rendement de choc b_a . Enfin nous examinerons les bilans de carbone et d'oxygène au cours de cette réaction.

IV-1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU SYSTEME OXYGENE-TUNGSTENE

L'oxygène est le gaz qui se chimisorbe le plus facilement sur les métaux et particulièrement sur les métaux de transition : tungstène, tantale, niobium, titane. D. BRENNAN, D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPPNELL (1) ont mesuré, par une méthode calorimétrique, les chaleurs d'adsorption de l'oxygène sur des films évaporés de différents métaux. Pour le tungstène ils ont trouvé une chaleur d'adsorption de 194 Kcal/mole sur une surface nue. Cette chaleur reste constante jusqu'à ce que 50 % de la surface soit recouverte par le film d'oxygène. Il a été montré par de nombreuses études que l'oxygène était chimisorbé sous forme d'atome et

non de molécules et qu'il existait deux états de chimisorption de ces atomes, mettant en jeu des énergies de liaison différentes entre l'oxygène et le métal : environ 144 Kcal/atome gramme dans le premier état, et 114 Kcal/atome gramme dans le second. Ce mécanisme a été étudié en particulier par J.A. BECKER, E.J. BECKER et R.G. BRANDES (2), P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (3), P.N. WALSH et R.A. GRAFF (4). Cependant J.H. SINGLETON (5) pense que cette chimisorption selon deux états, observée à haute température, $T > 765^\circ\text{K}$, serait plutôt due à une réorganisation de la surface qu'à différents sites préexistant à ce traitement. Cet oxygène chimisorbé s'évapore à haute température sous forme d'oxydes WO_2 et WO_3 essentiellement jusque vers 1800°K . Au delà de cette température il apparaît également de l'oxygène atomique qui est la seule espèce chimique observée à 2600°K . Les vitesses d'oxydation du tungstène et d'évaporation des oxydes ont été étudiés par J.B. BERKOWITZ-MATTUCK (6) et ses collaborateurs ainsi que par les auteurs déjà cités (2-5). Ces vitesses passent par des maxima qui se situent à 1800°K pour WO_3 et à 2200°K pour WO_2 pour des pressions d'oxygène comprise entre 5.10^{-4} torr et 1.10^{-3} torr. La vitesse d'oxydation du tungstène passe par un maximum dont R.A. PERKINS, W.L. PRICE, D.D. CROOKS (7) ont relié la température et la pression d'oxygène par la relation :

$$\text{Po}_2 \text{ (torr)} = 2,5.10^7 \exp (-104.000/\text{RT})$$

P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (3) ont montré que la vitesse de formation de WO_2 et WO_3 était du premier ordre par rapport à la pression d'oxygène. Mais à très haute température ($T > 2700^\circ\text{K}$) la vitesse de formation de WO_2 est du deuxième ordre. Le mécanisme d'oxydation du tungstène proposé par ces auteurs se compose d'une première étape dans laquelle l'oxygène se chimisorbe sous forme atomique dans les deux états indiqués plus haut. Cet oxygène atomique réagit avec le tungstène pour donner WO_2 et WO_3 chimisorbés dans une deuxième étape.

La vitesse de désorption de ces oxydes dépend de la température et de la fraction de surface recouverte par ces oxydes chimisorbés. On expliquerait ainsi que cette vitesse de formation soit du premier ordre par rapport à la pression d'oxygène. Cependant à très haute température le mécanisme de formation de WO_2 serait d'ordre deux.

A basse température ($T < 300^\circ\text{K}$) il n'y aurait pas d'oxydation du tungstène mais formation seulement d'oxygène atomique selon Yu.G. PTUSHINSKII et B.A. CHUIKOV (8). Selon B.Mc CARROL (9) au contraire, l'oxydation du tungstène à basse température donnerait des oxydes de tungstène WO_2 et WO_3 chimisorbés sur la surface en plus de l'oxygène atomique.

Enfin ZINGERMAN et V.A. ISHCHUCK (10) ont montré que la chimisorption de l'oxygène sur le tungstène s'accompagnait d'une pénétration de l'oxygène dans le métal. La quantité ainsi mise en jeu correspond à quelques couches monoatomiques. Ce phénomène n'est possible que sur la face 100 du tungstène.

IV-2 PRODUITS FORMES

Sur les figures IV-1, IV-2 et IV-3, nous avons représenté l'évolution en fonction du temps des pressions partielles des produits présents dans le réacteur au cours d'essais effectués à une température donnée et pour différentes valeurs du rapport $P_O/P_A = \alpha$. Les seuls produits qui apparaissent de façon décelable sont l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Nous n'avons noté l'apparition ni de gaz carbonique, ni de vapeur d'eau. Mais la valeur du signal correspondant au pic parent de la vapeur d'eau m/e : 18 ne permet pas une mesure de la pression partielle de ce produit car il se chimisorbe très fortement sur les parois en verre et en métal de l'installation.

Cependant si l'introduction d'oxygène au cours de la décomposition de l'éthylène provoquait la formation de vapeur d'eau, celle-ci devrait se faire au dépend de l'hydrogène formé au cours de cette décomposition. Ceci pourrait être détecté en suivant au spectromètre de masse la variation de pression partielle d'hydrogène correspondant.

Comme le montre la figure IV-4 (point A), aucune variation sensible de la pression partielle d'hydrogène n'a été observée au moment de l'introduction de l'oxygène dans le réacteur. (La limite de détection est de l'ordre de 10 % de la valeur initiale). Cette propriété a été vérifiée dans tout le domaine de température et de pression considérées. Ces résultats permettent de conclure, qu'aux erreurs expérimentales près, et compte tenu de la sensibilité de l'appareil, les produits gazeux formés au cours de la décomposition de l'éthylène sur tungstène en présence d'oxygène sont l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

IV-3 ACTION DE L'OXYGENE SUR LE TUNGSTENE CARBURE

IV-31 Aucours de la carburation du ruban

Sur les figures IV-1, IV-2, IV-3 les pressions partielles d'oxygène et d'éthylène suivent au cours du temps, des évolutions parallèles. Or la contamination de la surface du ruban par le carbone, provoque une diminution du rendement de choc de décomposition de l'éthylène (cf. II). Comme ce dernier, l'oxygène réagit donc plus activement sur une surface non contaminée, que sur une surface contaminée.

Cependant l'action de l'oxygène est plus complexe que celle de l'éthylène. En effet, une partie de l'oxygène réagit avec le carbone contenu dans le ruban pour donner de l'oxyde de carbone qu'on analyse facilement au spectromètre de masse, une autre partie réagit avec le tungstène pour donner des oxydes WO_2 et WO_3 volatils et de l'oxygène atomique comme indiqué dans la revue bibliographique au début de ce chapitre. Ces espèces chimiques ne peuvent être analysées par le dispositif expérimental. Nous ne pourrions donc mesurer qu'un rendement de choc global de consommation de l'oxygène. Cependant l'étude du bilan de matière

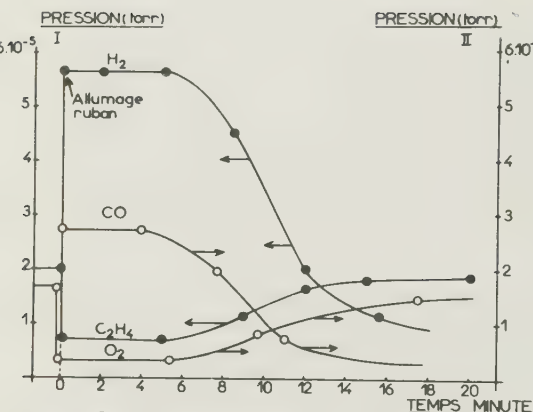


FIGURE IV.1. PRESSIONS PARTIELLES D'ETHYLENE, D'OXYGENE, D'OXYDE DE CARBONE ET D'HYDROGENE EN FONCTION DU TEMPS.

$P_{O_2}/P_{O_1} = 0.085$. $T = 1445^\circ K$.

● ECHELLE I
○ ECHELLE II

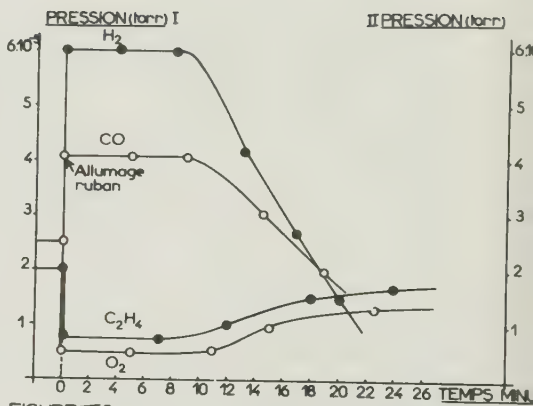


FIGURE IV.2. PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE, D'ETHYLENE, D'HYDROGENE ET D'OXYDE DE CARBONE EN FONCTION DU TEMPS.

$P_{O_2}/P_{O_1} = 0.125$. $T = 1445^\circ K$.

● ECHELLE I
○ ECHELLE II

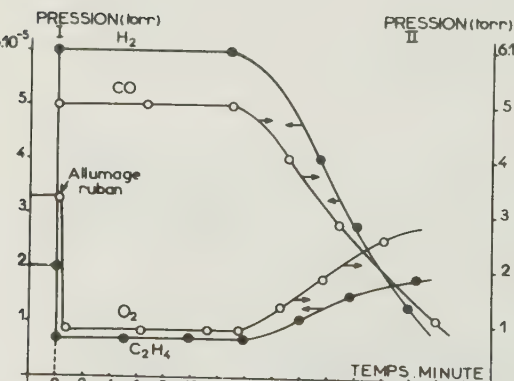


FIGURE IV.3. PRESSIONS PARTIELLES D'ETHYLENE, D'OXYGENE, D'HYDROGENE ET D'OXYDE DE CARBONE EN FONCTION DU TEMPS.

$P_{O_2}/P_{O_1} = 0.16$. $T = 1445^\circ K$.

● ECHELLE I
○ ECHELLE II

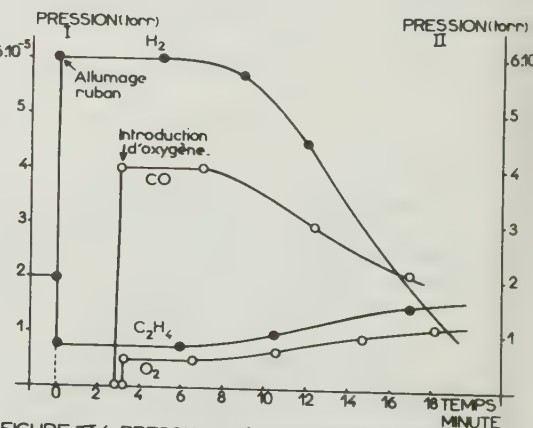


FIGURE IV.4. PRESSION D'ETHYLENE, D'HYDROGENE, D'OXYDE DE CARBONE ET D'OXYGENE EN FONCTION DU TEMPS.

$P_{O_2}/P_{O_1} = 0.125$. $T = 1445^\circ K$.

● ECHELLE I
○ ECHELLE II

(cf. annexe IV) montre qu'en présence d'un excès d'éthylène, l'oxygène est, aux erreurs d'expériences près, entièrement consommé sous forme d'oxyde de carbone.

Les mesures faites ici, ont montré que pour une température et des pressions d'oxygène et d'éthylène déterminées, le rendement de choc de consommation de l'oxygène sur le ruban était constant et maximal tant que le rendement de choc de décomposition de l'éthylène était lui aussi maximal et que ces rendements variaient ensuite dans le même sens.

IV-32 Au cours de la décarburation du ruban

Comparons maintenant le rendement de choc de consommation de l'oxygène au cours de la carburation et au cours de la décarburation du ruban. Pour cela nous avons porté sur la figure IV-5 les variations de pressions partielles d'oxygène dans le réacteur au cours de l'expérience suivante :

Après avoir décarburé le ruban, celui-ci étant à la température ambiante, nous introduisons dans le réacteur l'oxygène à la pression stationnaire de 2.10^{-5} torr. En A le ruban est brusquement porté à 1575°K , la pression partielle de l'oxygène diminue jusqu'en B. Si le ruban ne contenait plus de carbone, cette consommation serait due à la formation et la volatilisation d'oxyde de tungstène. Mais nous avons déjà signalé que nous ne pouvions pas décarburer de façon aussi parfaite notre tungstène qui contient encore du carbone. La consommation d'oxygène que nous notons pendant la durée du palier BC correspond en plus à la formation d'oxyde de carbone à partir du carbone résiduel du ruban.

En C, le ruban étant toujours à la même température, l'éthylène est introduit dans le réacteur de telle façon que $P_{\text{O}_2}/P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,2$. La pression stationnaire d'oxygène diminue alors jusqu'en D. Cette diminution brutale indique un changement important de la nature de la surface. La décomposition de l'éthylène provoque la carburation du métal, nous retrouvons alors les résultats rapportés en IV-21. Le palier D.E correspond à la croissance de la couche de carbure (CW ou CW_2 suivant le domaine de température) en régime réactionnel. En E il apparaît une contamination de la surface, telle que nous l'avons décrite précédemment, et le système passe alors en régime diffusionnel. En F, l'introduction d'éthylène est stoppée et très brusquement la pression d'oxygène diminue jusqu'en G où elle reste stationnaire jusqu'en H. Le palier G.H se trouve au même niveau que le palier D.E indiquant une même vitesse de consommation d'oxygène dans les deux cas. En H, la pression d'oxygène remonte progressivement jusqu'en I. Le ruban se décarbure complètement et nous obtenons la pression d'oxygène correspondant au palier B.C.

Cette expérience permet de penser, du fait que le rendement de choc de l'oxygène est le même au cours de la carburation et de la décarburation, que dans les deux cas, les surfaces doivent être de compositions très voisines, sinon identiques.

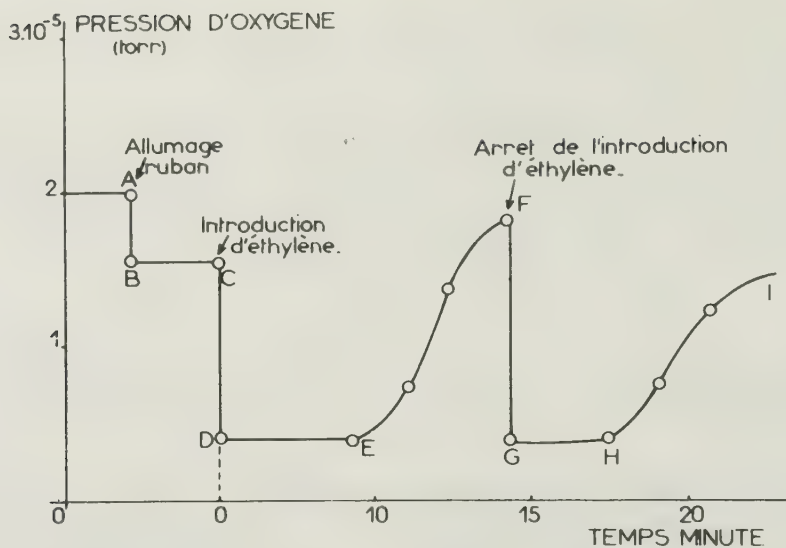


FIGURE IV.5. PRESSION D'OXYGENE EN FONCTION DU TEMPS DANS DIFFERENTES CONDITIONS.
 $P_{O_2}/P_{O_1} = 0.2$ - $T = 1575^\circ K$.

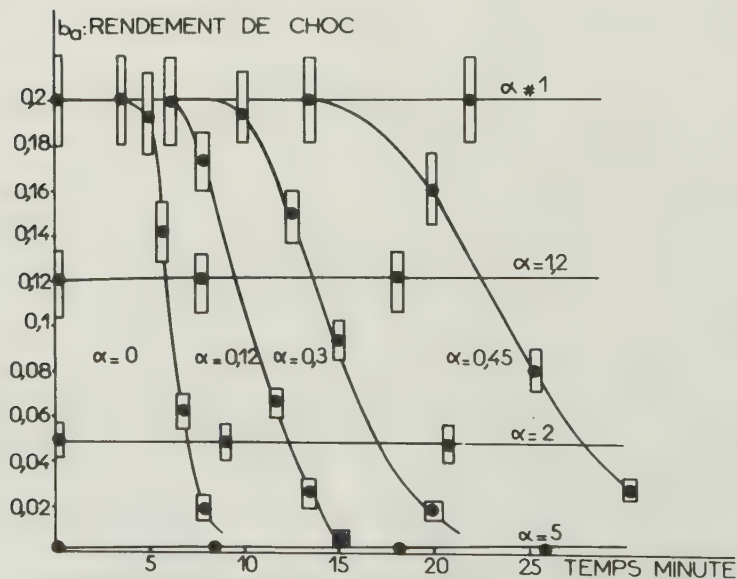


FIGURE IV.6. RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES VALEURS DE α .
 $P_{O_2} = 1.10^{-4}$ torr - $T = 1685^\circ K$.

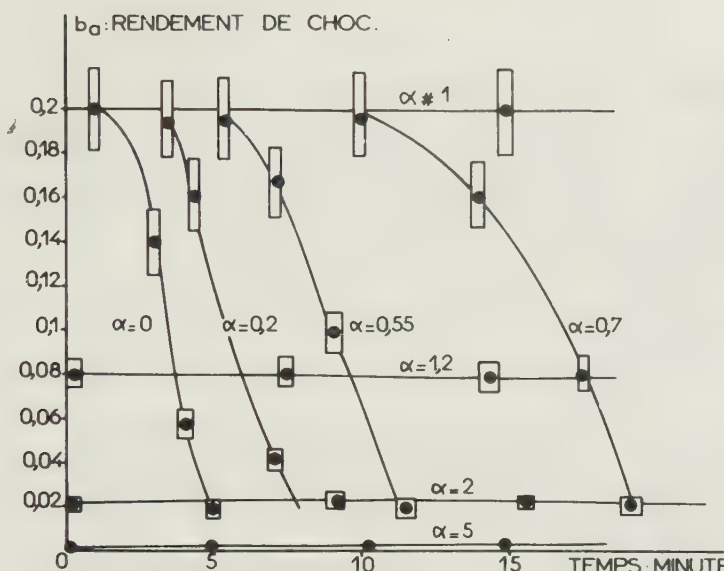


FIGURE IV.8. RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha = P_0/P_a$ - $P_a = 110^{-5}$ torr - $T = 1340 \pm K$.

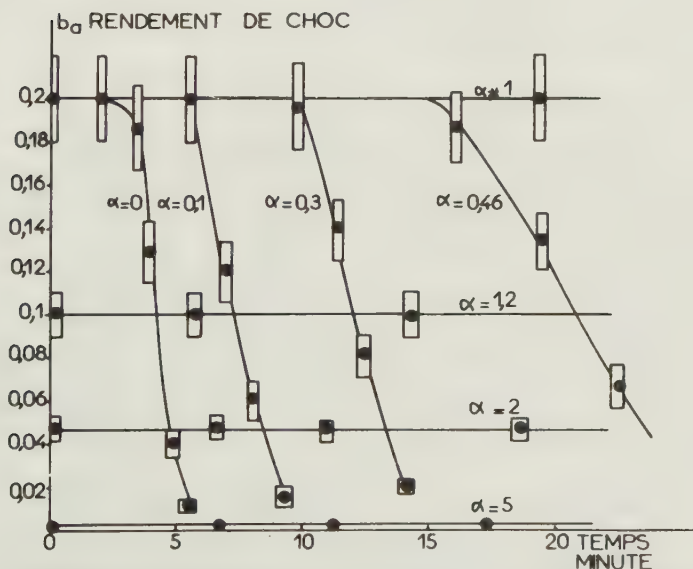


FIGURE IV.7. RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES VALEURS DU RAPPORT $\alpha = P_0/P_a$.

$P_0 = 5.10$ torr - $T = 1560 \pm K$.

IV-4 RENDEMENT DE CHOC DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE

Les résultats dépendent de l'état de surface initial du métal. A partir d'un ruban décarburé, il apparaît un état instable qui peut, dans certaines conditions se prolonger indéfiniment ou au contraire évoluer rapidement. A partir d'un ruban carburé, même faiblement, cet état instable n'apparaît plus et les résultats sont plus simples.

Nous décrirons d'abord les résultats concernant ce dernier cas et nous intéresserons ensuite à l'état instable.

IV-41 Rendement de choc sur tungstène ensemencé en carbone

Les variations du rendement de choc b_a en fonction du temps dans différentes conditions, sont représentées sur les figures IV-6, IV-7, IV-8. Le rendement b_a atteint comme en absence d'oxygène, la valeur maximale du rendement de choc dès l'instant initial. Ces courbes ont également des allures bien différentes suivant la valeur de $\alpha = P_O/P_A$.

IV-4-11 Pour $\alpha < 1$ (excès d'éthylène)

Les courbes ont des allures analogues à celles obtenues en l'absence d'oxygène ($\alpha=0$). La durée du palier correspondant à $b_a = b_{\max} = 0,2$ est une fonction croissante du rapport α . La décomposition de l'éthylène s'accompagne d'une carburation du métal qui provoque sa contamination. Le rendement de choc diminue et atteint des valeurs inférieures au seuil de sensibilité de l'installation.

IV-4-12 Pour $\alpha > 1$ (excès d'oxygène)

Le rendement de choc reste constant et ne varie plus au cours du temps. Parallèlement il n'y a plus de carburation du métal. La valeur stationnaire du rendement de choc ne dépend que du rapport α et de la température. Pour une température inférieure à 2000°K, ces rendements de choc varient peu avec la température et diminuent de 0,2 à 0 quand α passe de 1 à 5 environ. Pour une température supérieure à 2000°K ils atteignent des valeurs supérieures à 0,2. A 2500°K environ $b_a \approx 1$ quelque soit le rapport α . Nous avons représenté sur la figure IV-9 les variations de b_a en fonction de la température, pour différentes valeurs de $\alpha > 1$. Nous avons porté également, à titre de comparaison, la valeur de $b_{\max}=0,2$ pour une valeur de α inférieure à un ($\alpha = 0,5$). Nous avons enfin constaté que b_a ne dépendait pas de la pression initiale d'éthylène dans le domaine considéré, 10^{-5} torr $< P_A < 510^{-4}$ torr.

IV-4-13 Pour $\alpha = 1$

Nous obtenons des conditions optimales qui sont clairement mises en évidence sur la figure IV-10 où est porté le rendement de choc b_a en fonction du rapport α pour différentes températures. Pour une tem-

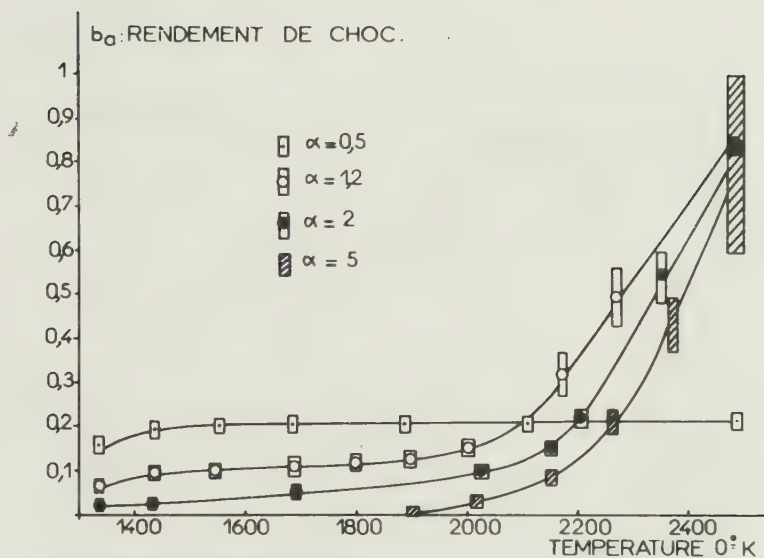


FIGURE IV-9. RENDEMENT DE CHOC DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha = P_0 / P_a$

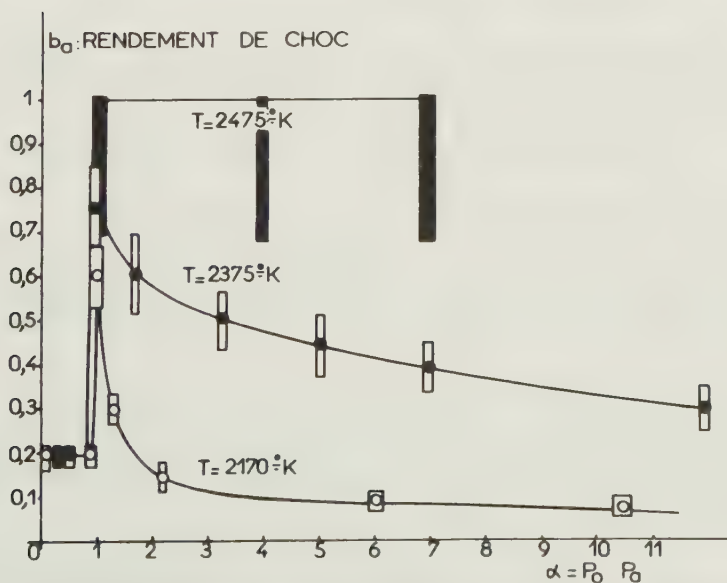


FIGURE IV-10. RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DE α , POUR DIFFERENTES TEMPERATURES.

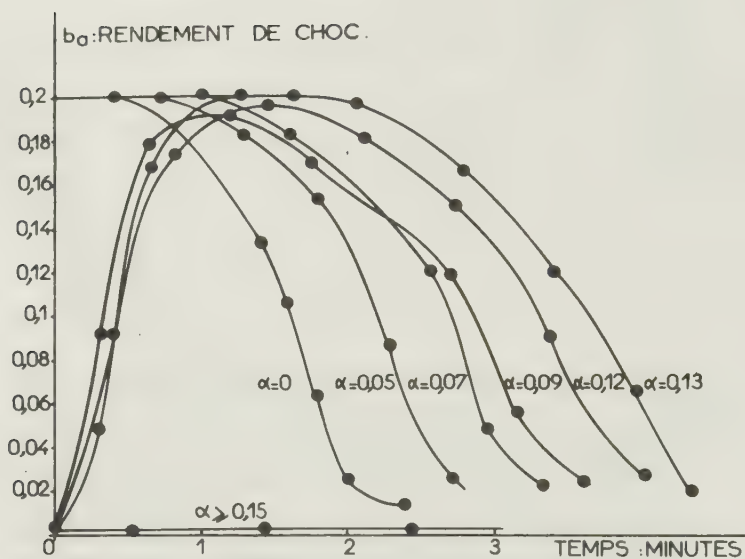


FIGURE IV.11. VARIATION DE b_0 EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha = P_0/P_a$ -

$P_{a1} = 12 \cdot 10^{-4}$ torr - $T = 1695^\circ K$ -

température de $2500^\circ K$, $b_a \approx 1$ quelque soit $\alpha > 1$.

L'ensemble de ces résultats nous montre que suivant les conditions expérimentales, la surface peut être contaminée soit par du carbone, soit par de l'oxygène.

IV-42 Rendement de choc sur tungstène décarburé

IV-4-21 Détermination d'un état instable

Pour une température initiale du ruban et une pression initiale d'éthylène donnée, nous avons déterminé l'influence de quantités croissantes d'oxygène sur le rendement de choc b_a . Pour ce faire nous opérons comme suit :

Après avoir carburé le ruban, celui-ci étant à la température ambiante, l'éthylène et l'oxygène sont introduits dans le réacteur. Lorsque les pressions de ces deux produits sont stationnaires, le ruban est brusquement porté à une température prédéterminée. Nous suivons grâce au spectromètre de masse, l'évolution des pressions partielles d'éthylène et d'oxygène en fonction du temps.

Sur la figure IV-11 nous avons porté les variations du rendement de choc b_a en fonction du temps pour une température du ruban de $1690^\circ K$, pour une pression initiale d'éthylène de $1,2 \cdot 10^{-4}$ torr et pour

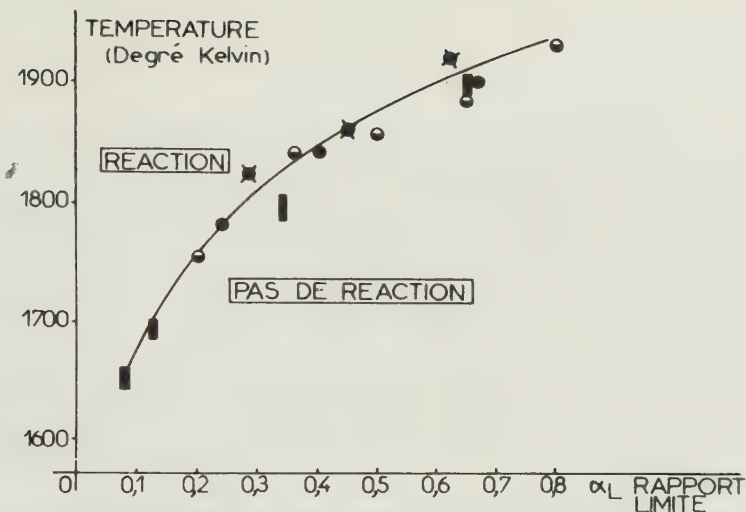


FIGURE IV.13. VARIATION DU RAPPORT LIMITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

P_{a1} : torr.

- $5 \cdot 10^{-4}$
- $1 \cdot 10^{-4}$
- ✕ $3,5 \cdot 10^{-5}$
- $2 \cdot 10^{-5}$

différentes valeurs du rapport $\alpha = P_o/P_a$

L'examen de ces courbes permet de constater que :

pour $P_o/P_a > 0,15$, la décomposition de C_2H_4 est impossible ($b_a = 0$). L'inhibition de la décomposition de l'éthylène est complète.

pour $P_o/P_a < 0,15$, la décomposition de l'éthylène est possible et atteint dans tous les cas la valeur $b_{max} = 0,2$ identique à celle obtenue en absence d'oxygène.

Pour une petite variation du rapport $\alpha = P_o/P_a$, nous passons du domaine où la réaction est possible à celui où elle est impossible.

Pour $\alpha < 0,09$ le rendement de choc b_a atteint immédiatement la valeur maximale. Mais pour $0,09 < \alpha < 0,15$ nous observons une période d'induction au cours de laquelle b_a passe d'une valeur nulle à la valeur maximale $b_{max} = 0,2$. Cette période d'induction dure ici environ 1 minute.

Contrairement à ce qui a été observé avec le tungstène ensemencé en carbone, le système saute brusquement de la valeur maximale du rendement de choc à une valeur nulle de ce même rendement, pour une variation très faible de $\alpha = P_o/P_a$ autour de la valeur $\alpha = 0,15$. Comme précédemment nous sommes amenés à penser à une contamination de la surface par l'oxygène en remarquant toutefois que cette contamination apparaît pour des valeurs α beaucoup plus faibles.

La comparaison de ces expériences effectuées sur tungstène décarburé et sur tungstène ensemencé en carbone, montre l'importance de l'état de surface du métal et du rapport $\alpha = P_o/P_a$. Le rôle de ces facteurs ainsi que la contamination de la surface par l'oxygène sont mis clairement en évidence dans l'expérience suivante.

IV-4-22 Contamination de la surface par l'oxygène, importance de l'état de surface

Nous introduisons sur un ruban de tungstène décarburé de l'éthylène et de l'oxygène de telle façon que $P_o/P_a = 0,25$. Lorsque le ruban est porté à 1690°K, il n'y a pas de décomposition de l'éthylène comme nous l'avons vu précédemment (cf. IV-4-21). Le rendement de choc représenté sur la figure IV-12 est nul.

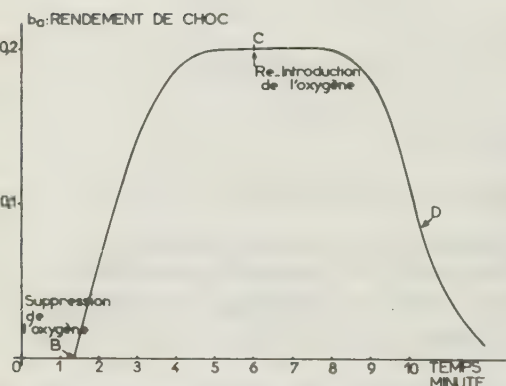


FIGURE IV-12. VARIATION DU RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DU TEMPS. INFLUENCE DE L'OXYGÈNE
 $\alpha = 0,25 - T = 1625^\circ K$

En B, l'introduction d'oxygène est arrêtée. Après quelques secondes, le rendement de choc commence à croître pour atteindre au bout de quelques minutes la valeur maximale $b_{max} = 0,2$. Si en C, alors que le rendement de choc est toujours égal à 0,2, nous introduisons à nouveau l'oxygène, à la même pression partielle que précédemment, il n'y a plus contamination de la surface : le rendement de choc reste même en présence d'oxygène, égal à 0,2. Toutefois, cette décomposition s'accompagne d'une carburation du ruban et nous obtenons les résultats décrits dans le paragraphe IV-41.

Nous avons effectué, à d'autres températures comprises entre 1650°K et 1930°K, des expériences analogues à celle que nous venons de rapporter et avons obtenu des résultats semblables. Nous n'avons pas pu déterminer de façon reproductible le temps nécessaire pour passer de l'état instable (contamination par l'oxygène) à l'état stable.

Ce temps peut varier de une à trois ou quatre minutes pour deux expériences consécutives effectuées dans des conditions semblables. Par contre nous avons pu déterminer de façon reproductible, comme il est dit ci-après, le rapport limite α_l séparant les domaines d'existence de l'état instable et de l'état stable, ainsi que sa variation avec la température.

IV-4-23 Limite du domaine d'existence des deux état stable et instable - Variation avec la température

Pour déterminer cette limite nous opérons comme suit :

L'éthylène et l'oxygène sont introduits dans le réacteur alors que le ruban décarburé se trouve à la température ambiante. Sa température est élevée par palier de 10° en agissant manuellement sur le potentiomètre de réglage de son alimentation électrique. Nous enregistrons simultanément la pression stationnaire d'éthylène dans le réacteur. Cette dernière est égale à la pression initiale, indiquant un rendement de choc nul, jusqu'à ce que la température du ruban ait atteint une certaine valeur pour laquelle il apparaît une diminution rapide de cette pression stationnaire. La montée en température du ruban est alors stoppée et malgré cela la pression continue de décroître. Elle atteint une valeur stationnaire correspondant à un rendement de choc $b_a = 0,2$ au bout d'une ou deux minutes environ.

Cette méthode nous a permis de déterminer de façon précise ($\pm 10^\circ$) et reproductible, la température de transition T_L pour laquelle b_a passe d'une valeur nulle à la valeur maximale. Lorsque le phénomène a lieu, c'est toujours cette valeur maximale $b_{\max} = 0,2$ qui est atteinte.

Nous avons représenté sur la figure IV-13 les variations de α_L en fonction de la température pour des températures comprises entre 1650°K et 1950°K et pour des pressions initiales d'éthylène comprises entre 2.10^{-5} torr et $3,5.10^{-4}$ torr. Nous constatons sur cette figure que α_L ne dépend que de la température et n'est pas influencé par la pression initiale d'éthylène dans le domaine étudié.

IV-5 BILAN DE MATIERE

Nous avons constaté dans tout notre domaine d'étude, que le bilan de carbone était correct à $\pm 10\%$ près, c'est à dire que nous pouvons écrire :

$$Q_a = Q_c + Q_r$$

En ce qui concerne l'oxygène, nous avons constaté que la quasi totalité de l'oxygène était consommée sous forme d'oxyde de carbone lorsqu'on opérait avec un excès d'éthylène ($\alpha > 1$). Par contre ceci n'est plus vrai lorsqu'on opère avec un excès d'oxygène (cf. annexe III).

En utilisant la méthode qui nous a permis de déterminer les quantités de carbone Q_c et Q_a précédemment définies et compte tenu de l'exactitude du bilan de carbone, nous pouvons connaître à chaque instant la quantité de carbone Q_r fixée dans le ruban

$$Q_r = Q_a - Q_c$$

Nous avons représenté sur les figures IV-14, IV-15, IV-16 la variation du rendement b_a en fonction de Q_a (points sombres) et en fonction de Q_r (points clairs) pour une température et une pression initiale d'éthylène déterminées et pour différentes pressions initiales d'oxygène.

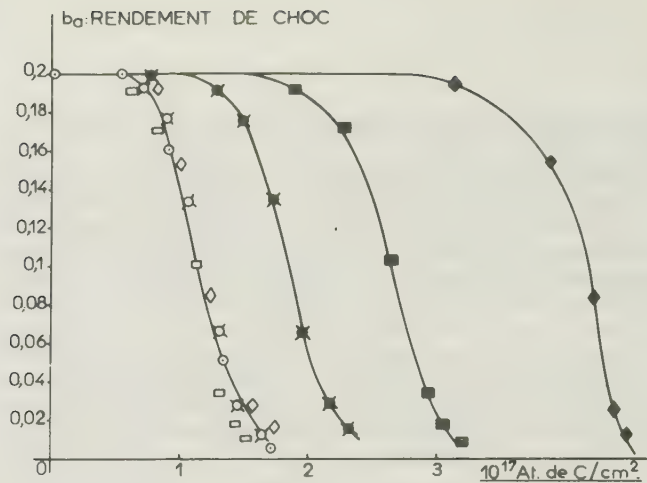


FIGURE IV.14. RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DE : Q_0 (Points sombres), CARBONE PROVENANT DE C_2H_4 .

Q_r (Points clairs), CARBONE FIXE DANS LE RUBAN

$P_{01}=10^{-5}$ torr - $T=1340 \pm K$ -

DECARBURATION ($At. de C/cm^2$)

$\circ \alpha=0 \quad 1,4 \cdot 10^{17}$

$\square \alpha=0,2 \quad 1,5 \cdot 10^{17}$

$\diamond \alpha=0,5 \quad 1,45 \cdot 10^{17}$

$\times \alpha=0,7 \quad 1,6 \cdot 10^{17}$

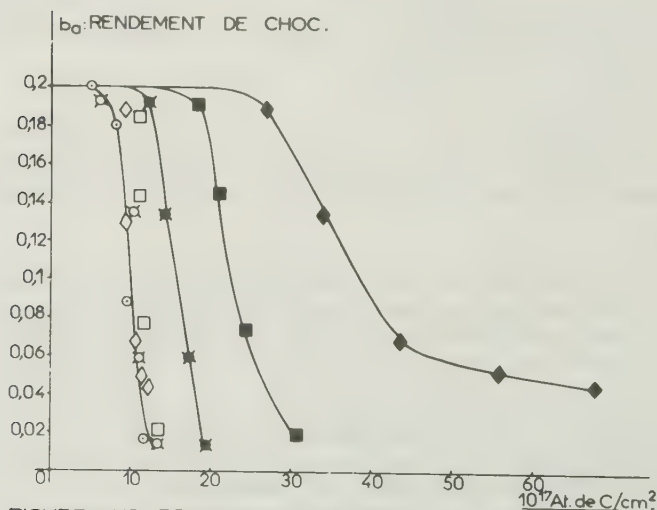


FIGURE IV.15. RENDEMENT DE CHOC b_0 EN FONCTION DE : Q_0 (Points sombres) CARBONE PROVENANT DE C_2H_4 .

Q_r (Points clairs) CARBONE FIXE DANS LE RUBAN

$P_{01}=5 \cdot 10^{-5}$ torr - $T=1560 \pm K$ -

DECARBURATION ($At. de C/cm^2$)

$\circ \alpha=0 \quad 14 \cdot 10^{17}$

$\square \alpha=0,1 \quad 16 \cdot 10^{17}$

$\diamond \alpha=0,3 \quad 16 \cdot 10^{17}$

$\times \alpha=0,46 \quad 21 \cdot 10^{17}$

Ces résultats ont été obtenus à partir des courbes des figures IV-6, IV-7, IV-8. Nous constatons sur les figures IV-14, IV-15, IV-16 que pour une valeur de b_a , nous avons plusieurs valeurs de Q_a suivant la valeur de $\alpha = P_o/P_a$, mais aux erreurs expérimentales près, la même valeur de Q_r . Nous constatons que la variation de b_a en fonction de Q_r ne dépend pas de α et que la contamination de la surface a lieu, pour une température et une pression d'éthylène déterminées, lorsque la même quantité de carbone est fixée dans le ruban.

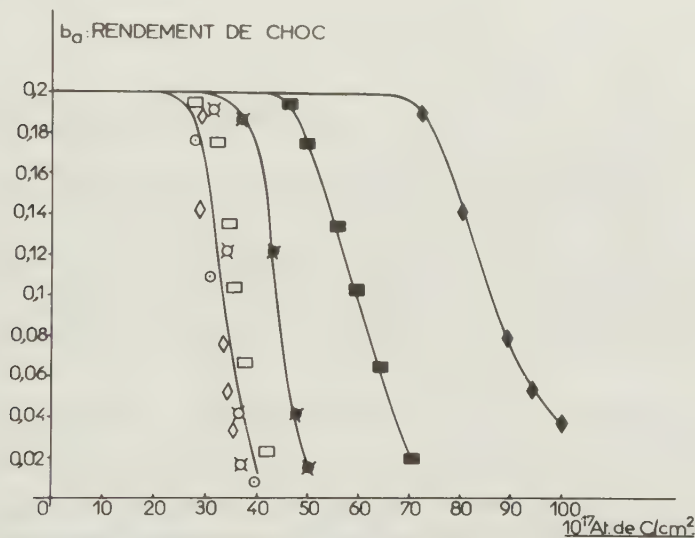


FIGURE IV-16. RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE Q_a (Points sombres) CARBONE PROVENANT DE C_2H_4

Q_r (Points clairs) CARBONE FIXE DANS LE RUBAN

DECARBURATION (At de C/cm^2)

$\alpha=0$ 41.10^{17}

$\alpha=0.12$ 41.10^{17}

- $\square$ $\alpha=0.3$ 43.10^{17}

- $\diamond$ $\alpha=0.45$ 45.10^{17}

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. BRENNAN, D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL - Proceeding of the Royal Society A - vol. 256 p. 816105 (1960)
- (2) J.A. BECKER, E.J. BECKER et R.G. BRANDES - J. App. Phys. - 1961 - 32 - 411 -
- (3) P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON - Journal of Chem. Phys. - vol. 43 n°2 - 737-743
- (4) P.N. WALSH, J.M. QUETS et R.A. GRAFF - Journal of Chem. Phys. - vol. 43 n°3 - 1144-1153
- (5) J.H. SINGLETON - Journal of Chemical Physics - vol. 47 n°1 - 73-82
- (6) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK et coll. - Journal of Chem. Phys. - vol. 39 n°10 - 2722-2730
- (7) R.A. PERKINS, W.L. PRICE, D.D. CROOCKS - Lockheed Rept 6-90 62 98 Nov. 1962 - Sunnyvale, California
- (8) G. PTUSHINSKII et B.A. CHUIKIV - Surface science 6 (1967) 42-56
- (9) B.Mc CARROL - Journal of Chem. Phys. - vol. 46 n°3 863-869 (1967)
- (10) Ya. P. ZINGERMAN et V.A. ISHCHUK - Soviet Physics-solid state - vol. 8 n°3 - 728-733

CHAPITRE V

DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE RHENIUM EN PRESENCE D' OXYGENE

RESUME

Cette décomposition ne donne que de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans la phase gazeuse. Une partie du carbone, résultant de la décomposition de l'éthylène, se dissout dans le métal, lorsqu'on opère avec un rapport $\alpha = P_o/P_a$ faible ($\alpha < 1,5$). Au bout d'un temps qui dépend du rapport α , pour une pression d'éthylène donnée, la surface est entièrement contaminée par le carbone, et on obtient un rendement de choc nul pour la décomposition de l'éthylène comme dans le cas où on opère en absence d'oxygène (cf. III-1).

Lorsque ce rapport est supérieur à 1,5, il n'y a plus de dissolution du carbone dans le métal et le rendement de choc b_a de décomposition de l'éthylène ne varie plus avec le temps. Ce rendement b_a est nul jusque vers 1700°K pour $\alpha=3$ par suite d'une contamination de la surface par l'oxygène. Celui-ci réagit sur un ruban de rhénium entièrement contaminé par du carbone en présentant une période d'induction plus ou moins longue qui peut atteindre quelques minutes.

L'élimination du carbone est limitée dans certains cas par la diffusion du carbone dans le rhénium. On a calculé ce coefficient de diffusion à diverses températures et trouvé une énergie d'activation de 53 ± 5 Kcal/mole.

Après avoir donné les résultats de la littérature sur le système oxygène-rhénium, on étudiera l'action de l'oxygène sur le rhénium contenant du carbone et l'influence de l'oxygène sur le rendement de choc b_a dans les deux paragraphes suivants. Le dernier paragraphe sera consacré à l'étude du phénomène d'instabilité observé, à basse température, sur rhénium saturé en carbone.

V-1 ACTION DE L'OXYGENE SUR LE RHENIUM (bibliographie)

L'étude des produits oxygénés du rhénium (1-4), de son oxydation, et de la vaporisation de ses oxydes (5-9), ont donné lieu à un cer-

tain nombre de travaux. Il ressort de ces études que l'oxydation du rhénium donne les oxydes suivants : ReO , ReO_2 , ReO_3 , ReO_4 et Re_2O_7 . Ce dernier est celui qui se forme en quantité la plus abondante lors de l'oxydation du métal qui commence à être importante dès 770°K , comme l'a constaté H. STUDIER (5). Les autres oxydes ont des tensions de vapeurs importantes. D'après SMIRNOV (8), les tensions de vapeurs de ReO_2 et ReO_3 seraient d'une atmosphère à 1630°K et 887°K respectivement.

Peu d'études ont été effectuées sous très basse pression d'oxygène. A. CASSUTO, A. PENTENERO et P. LE GOFF (10) ont étudié l'influence de la pression d'oxygène sur le potentiel de sortie du rhénium au-dessus de 1900°K , et ont déterminé la chaleur d'adsorption de l'oxygène atomique. Plus récemment, T. HAMMAMURA et G. TOMITA (11) et A. CASSUTO et J.P. MIHE (12) ont déterminé simultanément les valeurs du rendement de choc d'oxydation entre 1400°K et 2500°K sous des pressions initiales comprises entre 5.10^{-6} et 5.10^{-4} torr.

Ce rendement de choc passe par un maximum voisin de 10^{-1} pour une température de 1800°K et sous une pression de 10^{-4} torr. La température de ce maximum diminue lorsque la pression d'oxygène diminue. Ces deux paramètres étant liés par une relation empirique due à R.A. PERKINS, W.L. PRICE et D.D. CROOKS (13) suivie pour le tungstène

$$\text{Po}_2 = 2,5 \cdot 10^7 \exp \frac{-104000}{RT}$$

L'ordre de la réaction est 0,8-0,9 pour une température inférieure à 1700°K . Au dessus de 1800°K , il passe par un maximum égal à 1,8 puis décroît au-dessus de 2000°K .

En dessous de 1700°K , l'énergie d'activation apparente de la réaction est de 32,5 Kcal/mole, valeur voisine de celle obtenue pour le tungstène (30 Kcal/mole)

T. HAMMAMURA et G. TOMITA (11) ont pu démontrer que la formule de l'oxyde évaporé, passait progressivement de Re_2O_7 à ReO_3 , lorsque la température d'oxydation augmentait ; la transformation de ReO_3 en Re_2O_7 ayant lieu à la paroi à très haute température. Dans ces conditions, le mécanisme d'oxydation du rhénium est formellement équivalent à celui du tungstène, ce qui explique la similitude des résultats et l'application possible de la théorie de P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (17).

V-2 ACTION DE L'OXYGENE SUR LE RHENIUM CARBONE

Les résultats qui suivent ont été obtenus lors de la décarbonation des rubans effectuée entre chaque expérience de carbonation. La variation des pressions partielles dans le réacteur, permet de calculer les débits de matière correspondants. Afin de comparer la quantité d'oxygène consommé, et la quantité d'oxyde de carbone formé, nous avons représenté sur les figures V-1 à V-4, les variations en fonction du temps de :

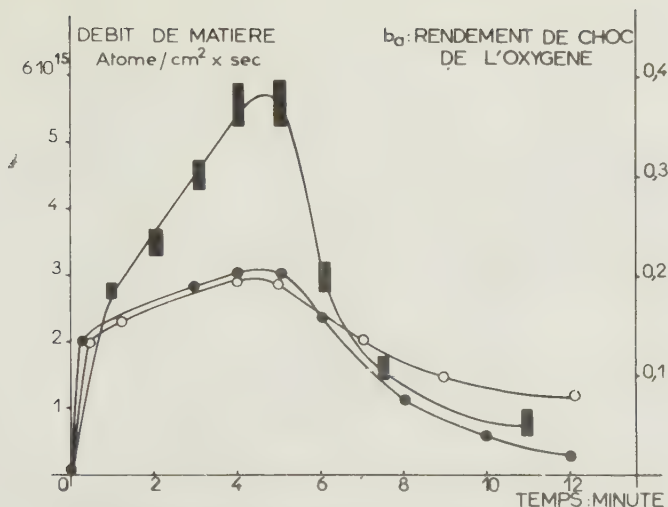


FIGURE V.1. VARIATION EN FONCTION DU TEMPS
 ■ DU RENDEMENT DE CHOC DE FIXATION DE L'OXYGENE
 ○ DE LA VITESSE DE CONSOMMATION DE L'OXYGENE
 ● DE LA MOITIE DU DEBIT D'OXYDE DE CARBONE FORME
 $P_0 = 10^{-4}$ torr - $T = 1690^\circ\text{K}$ -

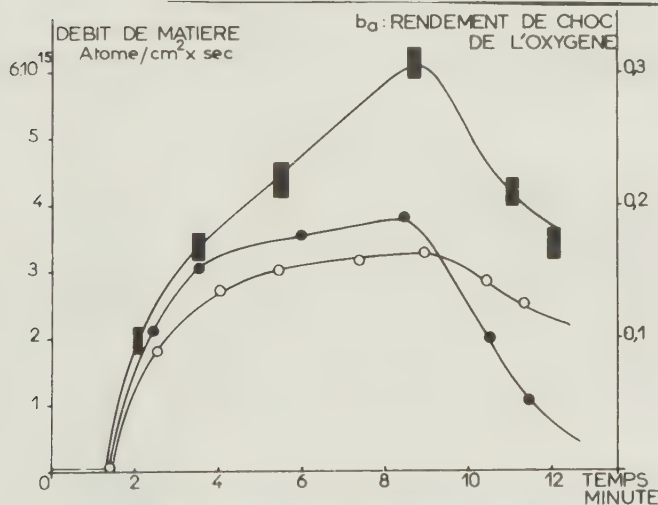


FIGURE V.2. VARIATION EN FONCTION DU TEMPS
 ■ DU RENDEMENT DE CHOC DE FIXATION DE L'OXYGENE
 ○ DE LA VITESSE DE CONSOMMATION DE L'OXYGENE
 ● DE LA MOITIE DU DEBIT D'OXYDE DE CARBONE FORME
 $P_0 = 10^{-4}$ torr - $T = 1930^\circ\text{K}$ -

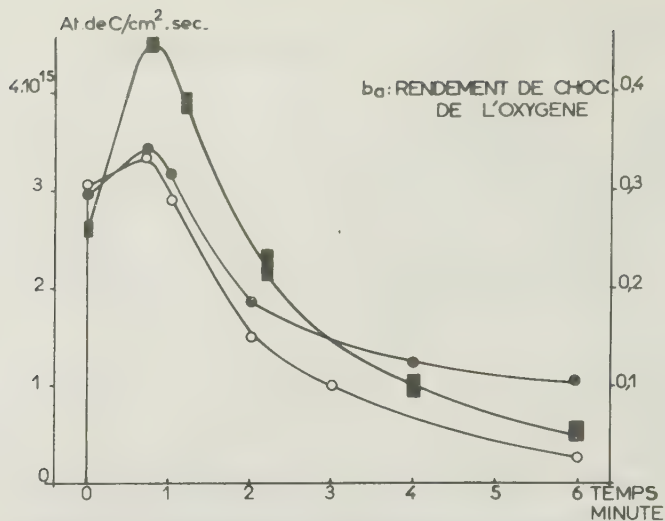


FIGURE 3. VARIATION EN FONCTION DU TEMPS
 ■ DU RENDEMENT DE CHOC DE FIXATION DE L'OXYGENE
 ○ DE LA VITESSE DE CONSOMMATION DE L'OXYGENE
 ● DE LA MOITIE DU DEBIT D'OXYDE DE CARBONE
 FORME -
 $P_0 = 10^{-4}$ torr. $T = 1690^\circ K$

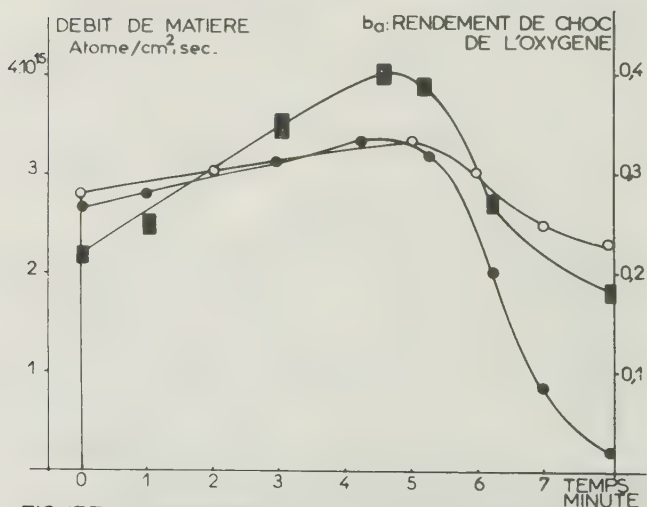


FIGURE 4. VARIATION EN FONCTION DU TEMPS
 ■ DU RENDEMENT DE CHOC DE FIXATION DE L'OXYGENE
 ○ DE LA VITESSE DE CONSOMMATION DE L'OXYGENE
 ● DE LA MOITIE DU DEBIT D'OXYDE DE CARBONE
 FORME -
 $P_0 = 10^{-4}$ torr. $T = 1930^\circ K$

$\frac{dQ_o}{dt}$ = débit d'oxygène consommé par cm^2 et par seconde

$\frac{1}{2} \cdot \frac{dQ_c}{dt}$ = moitié du débit d'oxyde de carbone formé par cm^2 et par seconde

Examinons ces courbes et définissons deux régimes de décarburation.

V-21 Régimes de décarburation

Il y a un bon accord entre $\frac{1}{2} \cdot \frac{dQ_c}{dt}$ et $\frac{dQ_o}{dt}$ depuis le début de chaque expérience jusqu'au moment où ces débits atteignent leur valeur maximale. Aux erreurs d'expérience près, tout l'oxygène consommé est donc transformé en oxyde de carbone. La décarburation est limitée par l'arrivée de l'oxygène à la surface sur laquelle la concentration en carbone est supérieure à la concentration en oxygène. Au delà de ces maxima, ces deux débits ne coïncident plus. Une partie de l'oxygène est consommée autrement que sous forme d'oxyde de carbone. La décarburation se trouve limitée par la diffusion du carbone de l'intérieur du métal vers la surface. Nous verrons plus loin comment l'obtention de courbes analogues, dans des conditions plus simples, permettra de calculer le coefficient de diffusion du carbone dans le rhénium. Contrairement au cas précédent, nous avons en surface une concentration plus grande en oxygène qu'en carbone. Conformément aux définitions données dans l'étude sur le tungstène, nous pouvons dire que dans ce dernier cas la décarburation a lieu en régime diffusionnel, alors que dans le cas précédent elle avait lieu en régime réactionnel.

V-22 Rendement de choc de l'oxygène

Sur les figures V-1 à V-4, nous avons porté le rendement de choc b_o de disparition de l'oxygène au cours des expériences. Les courbes ont des allures assez voisines de celle des débits. Pour les expériences rapportées sur les figures V-1 et V-2, le ruban de rhénium a été préalablement saturé en carbone. Les débits de matière et le rendement de choc b_o partent d'une valeur nulle et croissent assez rapidement pendant une ou deux minutes ; cette croissance est ensuite moins rapide et atteint la valeur maximale. Il peut même apparaître, sans que ce fait soit reproductible, une période d'induction de plusieurs minutes, pendant laquelle la décarburation du ruban est bloquée (cf. figure V-2).

Ce phénomène, ainsi que la période initiale (cf. figure V-1 et V-2), disparaissent, si on opère à partir d'un ruban de rhénium non saturé en carbone, comme le montrent les figures V-3 et V-4. Dans ces expériences la carbonation préalable du métal est arrêtée avant que le rendement de choc de l'éthylène ne diminue brutalement de 0,15 à zéro (cf. III-1).

Donnons dès maintenant une explication qualitative de ces

résultats. La carbonation complète du ruban a pour effet de former en surface une couche de carbone qui peut, dans certains cas, être complètement couvrante et imperméable à l'oxygène. Comme ce gaz ne réagit pas par choc sur le carbone, la réaction ne démarre que s'il apparaît une "plaie" dans cette couche protectrice et que l'oxygène puisse se fixer sur le rhénium. La période d'induction correspondrait à l'attente de formation d'un tel défaut qui ne peut ensuite s'étendre que par réaction superficielle entre le carbone et l'oxygène chimisorbés, comme nous l'avons constaté avec le tungstène. Lorsqu'on part d'un ruban non saturé, la surface n'est plus entièrement contaminée par le carbone, la "plaie" existe au début de l'expérience ce qui explique l'absence de période d'induction, les valeurs initiales non nulles du rendement de choc de l'oxygène et des débits correspondants. Rappelons que dans le cas du tungstène nous n'avons jamais observé de période d'induction lors de la décarburation du métal. Le rendement de choc de l'oxygène sur tungstène carburé prenait dès le début de l'expérience sa valeur maximale (cf. IV-22) car les rubans de tungstène n'étaient jamais saturés en carbone. (Il aurait fallu, pour y parvenir, les convertir complètement en carbure CW ou CW₂, ce qui aurait nécessité des expériences trop longues).

V-23 Coefficient de diffusion du carbone dans le rhénium

N'ayant pas trouvé dans la littérature de valeurs de ce coefficient, nous l'avons déterminé par une méthode utilisée par J.A. BECKER, E.J. BECKER et R.G. BRANDES (13) pour mesurer le coefficient de diffusion du carbone dans le tungstène. L'oxyde de carbone recueilli au cours de la décarbonation du métal, résulte de plusieurs processus : diffusion du carbone de l'intérieur du métal vers la surface, réaction entre carbone et oxygène, désorption de l'oxyde de carbone. Si on se place dans des conditions telles que la diffusion du carbone soit le processus limitatif, la vitesse de formation de l'oxyde de carbone sera un moyen d'accéder à cette diffusion. Pour cela il est nécessaire d'opérer avec un grand excès d'oxygène, afin que la surface du métal soit saturée en oxygène. Sur le tungstène, l'oxyde de carbone n'est plus chimisorbé à des températures supérieures à 1100°K (15). Faute de renseignements analogues sur le rhénium, nous supposons qu'aux températures utilisées, la désorption de l'oxyde de carbone est très rapide et n'est pas le processus limitatif. Le mode opératoire est alors le suivant :

Après avoir carboné le ruban jusqu'à ce que son titre moyen soit de quelques pour cent, sa concentration est uniformisée par un chauffage sous vide à 2000°K pendant 15 minutes environ. Lorsqu'il a repris la température ambiante, de l'oxygène sous une pression de 10^{-3} torr, est introduit dans le réacteur et le ruban est brusquement porté à une température prédéterminée. La pression d'oxyde de carbone varie en fonction du temps comme indiqué sur la figure V-5. A l'instant t_1 , la quantité de carbone qui se trouve dans le ruban est proportionnelle à l'aire de la courbe comprise entre $t = t_1$ et $t = \infty$. La concentration moyenne en carbone est donc connue à chaque instant. Soit C_i cette concentration au début de chaque décarbonation, nous la supposons uniforme. Comme nous

opérons avec une forte pression d'oxygène, nous supposons que la concentration en carbone à la surface du ruban est nulle. D'après W. JOST (16) la concentration moyenne C_M en carbone au cours du temps, est alors donnée par :

$$\frac{C_M - C_f}{C_i - C_f} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp - \left(\frac{2n+1}{2l} \pi \right)^2 \cdot Dt$$

C_f : concentration du carbone, à la fin de l'expérience. Nous le supposons négligeable devant C_i et C_M . Enfin pour un temps suffisamment grand, seul le premier terme de la série est à considérer. L'équation précédente devient :

$$\frac{C_M}{C_i} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp - \left(\frac{\pi^2 D}{4l^2} t \right)$$

soit :

$$\text{Log} \frac{C_M}{C_i} = \text{constante} - \frac{\pi^2 D}{4l^2} t$$

A partir des courbes expérimentales analogues à celles de la figure V-5, nous avons calculé pour des temps $t_1, t_2 \dots t_n$, les valeurs $C_{M1}, C_{M2} \dots C_{Mn}$ correspondantes et porté sur un diagramme les variations de $\text{Log } C_M/C_i$ en fonction du temps pour diverses températures (cf. figure V-6). La pente de ces droites permet de calculer le coefficient de diffusion et sa variation en fonction de la température. Nous avons effectué trois séries de déterminations pour trois valeurs de la concentration initiale en carbone :

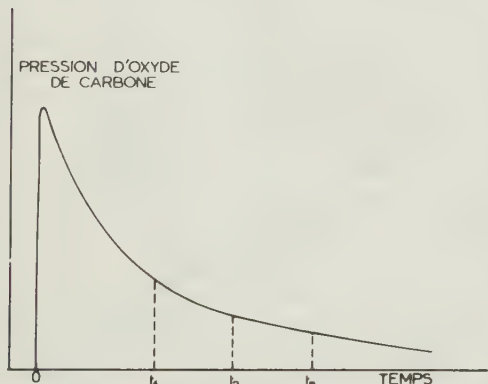


FIGURE V.5. VARIATION DE LA PRESSION D'OXYDE DE CARBONE EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DE LA DECARBURATION DU RUBAN.

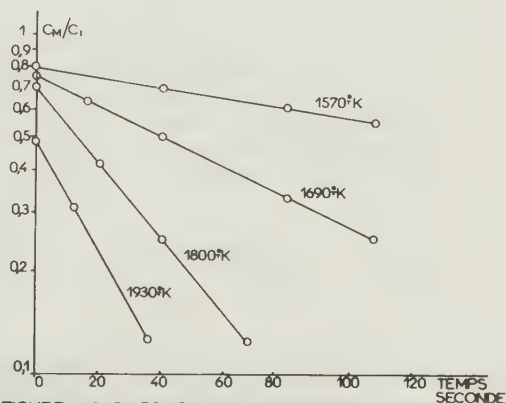


FIGURE V.6. RAPPORT DE LA CONCENTRATION MOYENNE A LA CONCENTRATION INITIALE EN CARBONE EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DE LA DECARBURATION DU RUBAN.

$$X_A = 2,5 \% \quad X_A = 1,4 \% \quad X_A = 0,7 \%$$

Les résultats sont les suivants :

	T ° K	$\frac{\pi^2 D}{4kZ}$	D (cm ² /sec)
$X_A = 2,75\%$	1570	0,00315	$2,9 \cdot 10^{-9}$
	1690	0,01	$9,2 \cdot 10^{-9}$
	1800	0,041	$3,8 \cdot 10^{-8}$
	1930	0,11	$1,05 \cdot 10^{-7}$
	2050	0,23	$2,1 \cdot 10^{-7}$
$X_A = 1,4\%$	1570	0,0032	$3 \cdot 10^{-9}$
	1690	0,0098	$9 \cdot 10^{-9}$
	1800	0,0347	$3,2 \cdot 10^{-8}$
	1930	0,0645	$6 \cdot 10^{-8}$
$X_A = 0,7\%$	1570	0,0043	$4 \cdot 10^{-9}$
	1690	0,0194	$1,8 \cdot 10^{-9}$
	1800	0,051	$4,7 \cdot 10^{-8}$
	1930	0,125	$1,15 \cdot 10^{-7}$

Le diagramme d'Arrhenius (figure V-7) montre que l'énergie d'activation ainsi mesurée est bien indépendante du titre initial en carbone. Nous obtenons finalement,

$$D = (1 \pm 0,3) 10^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{53 \pm 5}{kT}\right)$$

entre 1500°K et 1800°K

V-3 RENDEMENT DE CHOC DE DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE EN PRESENCE D'OXYGENE

Comme dans le cas du tungstène, il existe un rapport limite α_L , séparant un domaine dans lequel le carbone diffuse dans le métal qui finit par être saturé en

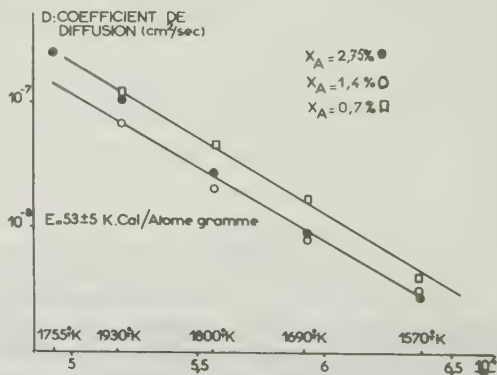


FIGURE V-7. DIAGRAMME D'ARRHENIUS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU CARBONE DANS LE RHENIUM.

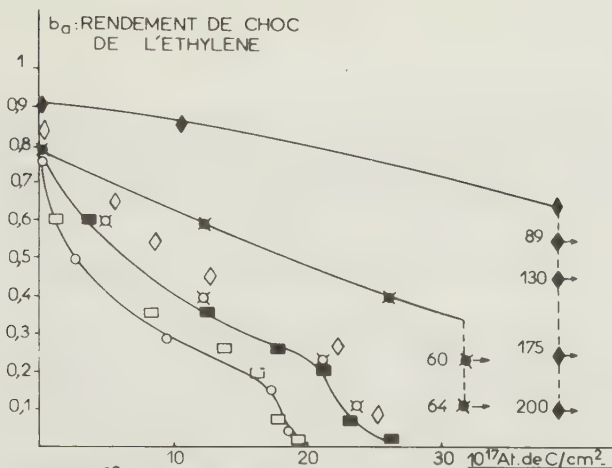


FIGURE 7.8. RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE Q_a PROVENANT DE C_2H_4 (Points sombres)
DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN (Points clairs)
 $P_{01}=5.10^{-5}$ torr - $T=1690^\circ K$ -
DECARBURATION (At. de C/cm²)
○ $\alpha=0 : 21.10^{17}$ ✕ $\alpha=11 : 21.10^{17}$
□ $\alpha=0.4 : 18.10^{17}$ ◇ $\alpha=13 : 21.10^{17}$

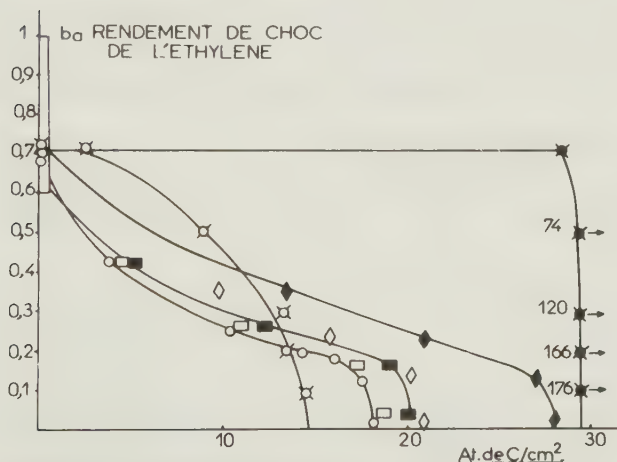


FIGURE 7.9. RENDEMENT DE CHOC b_a EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CARBONE Q_a PROVENANT DE L'ETHYLENE (Points sombres)
DE LA QUANTITE DE CARBONE FIXEE DANS LE RUBAN (Points clairs).
 $P_{01}=1.10^{-4}$ torr - $T=1775^\circ K$ -
DECARBURATION (At. de C/cm²)
○ $\alpha=0 : 18.10^{17}$ — $\alpha=1$
□ $\alpha=0.085 : 18.10^{17}$ ◇ $\alpha=0.42 : 17.5.10^{17}$

carbone, d'un domaine dans lequel le carbone ne pénètre plus dans le métal. Le rapport limite a pour valeur $\alpha_L = 1,5$. Avec le tungstène nous avons trouvé $\alpha_L = 1$. Nous étudierons d'abord cette décomposition en présence d'un excès d'éthylène ($\alpha < \alpha_L$), puis en présence d'un excès d'oxygène ($\alpha > \alpha_L$).

V-31 Décomposition avec excès d'éthylène ($\alpha > \alpha_L$).

Les courbes donnant les variations de b_a en fonction de la quantité de carbone Q_a amenée par la réaction chimique, et en fonction de la quantité de carbone Q_r fixée dans le ruban, sont représentés sur les figures V-8 et V-9. Les courbes $b_a = f(Q_r)$ ont encore des allures analogues à celles obtenues en absence d'oxygène ($\alpha = 0$), et la valeur initiale du rendement de choc b_a est encore voisine de l'unité. Nous constatons cependant que ces courbes coïncident moins exactement que dans le cas du tungstène (cf. figure IV-14, IV-15, IV-16), et sur la figure V-9, la courbe $b_a = f(Q_r)$ pour $\alpha = 1$ a une allure différente des autres courbes obtenues pour $\alpha < 1$. Les quantités de carbone recueillies en décarbonation ne correspondent pas toujours à la quantité Q_r déterminée par différence ($Q_r = Q_a - Q_c$). Les bilans de carbone sont donc moins exacts que dans le cas du tungstène.

V-32 Décomposition avec un excès d'oxygène ($\alpha < \alpha_L$).

Tout le carbone provenant de la décomposition de l'éthylène est transformé en oxyde de carbone, il n'y a plus de carbonation du métal, donc de contamination de la surface. Le rendement b_a ne varie plus avec le temps. Nous avons représenté sur la figure V-10 les valeurs du rendement

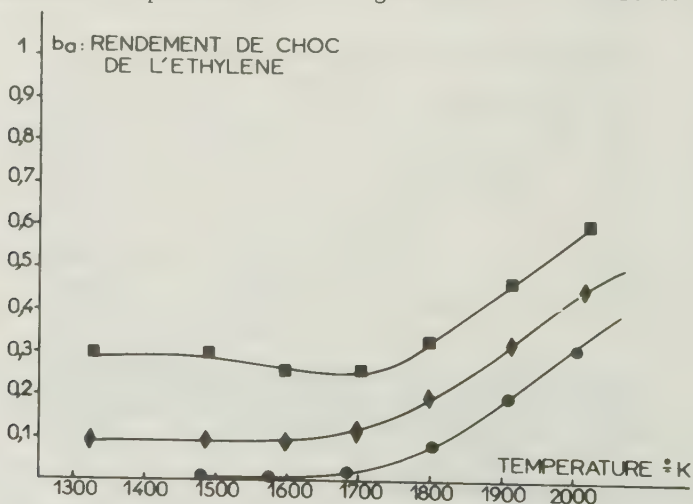


FIGURE V-10. RENDEMENT DE CHOC b_a DE L'ETHYLENE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha = P_o/P_a$ -
 ● $\alpha=3$ ■ $\alpha=2$ ◆ $\alpha=2,5$

b_a en fonction de la température, pour différentes valeurs du rapport α . Dans le domaine étudié (10^{-5} torr $< P_{ai} < 10^{-4}$ torr) les résultats sont indépendants de P_{ai} . Il est important d'observer que la surface est entièrement contaminée par l'oxygène pour $\alpha > 3$ et $T < 1700^\circ\text{K}$. Lorsque la température croît, cette contamination diminue, mais il apparaît une oxydation rapide du ruban, aussi n'avons nous pas effectué de mesures à des températures supérieures à 2000°K .

Comme dans le cas du tungstène il existe un optimum pour l'oxydation de l'éthylène. Il apparaît bien sur la figure V-11 où nous avons représenté la variation de b_a en fonction du rapport α pour différentes durées d'expérience. Dans la zone de transition comprise entre $\alpha = 1,3$ et $1,5$, b_a n'a pas été déterminé avec précision, étant donné les difficultés expérimentales pour ajuster les pressions stationnaires dans ce domaine.

En présence d'un grand excès d'oxygène ($\alpha > 3$) la surface est complètement contaminée par l'oxygène.

Pour $\alpha < 1,3$ la surface est rapidement contaminée par la carbone (après que le métal ait été saturé). Dans la zone intermédiaire, il est possible d'observer une vitesse d'oxydation de l'éthylène qui est à la fois extrêmement rapide et stationnaire, mais il ne nous est pas possible d'affirmer que cet état pourrait se perpétuer indéfiniment, car nous ne savons pas si une fraction du rhénium ne disparaît pas également sous forme d'oxydes volatils.

V-4 PHENOMENE D'INSTABILITE SUR RHENIUM CARBONE

Alors qu'il n'a pas été possible d'observer de phénomène d'instabilité sur rhénium avec excès d'oxygène, comme nous l'avons observé avec le tungstène (cf. IV-42), nous avons pu mettre en évidence un tel phénomène sur rhénium saturé en carbone. Le mode opératoire est le suivant :

Pour saturer le métal en carbone, nous décomposons l'éthylène jusqu'à obtenir un rendement de choc b_a nul (ou inférieur au seuil de sensibilité de l'installation, $b_a < 5 \cdot 10^{-3}$). Le ruban étant à la température ambiante, nous introduisons dans le réacteur l'oxygène et l'éthylène avec des pressions partielles dans un rapport α donné. Nous augmentons alors progressivement la température du ruban en agissant manuellement sur le potentiomètre de réglage de son alimentation électrique, tandis que la pression stationnaire d'éthylène dans le réacteur est enregistrée.

Lorsqu'on opère avec un excès d'oxygène, ($\alpha > 1,5$) la décomposition de l'éthylène n'a pas lieu jusqu'à ce que le ruban ait atteint une certaine température à partir de laquelle la réaction démarre. La détermination de cette température de transition est assez imprécise car elle est impossible à mesurer par pyrométrie. Nous l'avons estimé à 1000°K

environ par comparaison de la résistance électrique du ruban carboné et du ruban pur. Mais la résistance électrique du ruban est toujours la même, ce qui nous amène à penser que la température de transition est la même quelle que soit l'expérience.

Lorsqu'on opère avec un excès d'éthylène ($\alpha < 1,5$), ce phénomène n'existe plus. Dans certains cas, il peut apparaître cependant une diminution progressive de la pression d'éthylène lorsque la température croît au-dessus de 1000°K.

Au cours de ces expériences la couche superficielle de carbone qui recouvre le rhénium est éliminée par l'oxygène. Il est donc nécessaire entre chaque essai, de recarbone le métal. A partir de la quantité d'éthylène consommée au cours de cette opération, nous pouvons calculer, la quantité de carbone consommée au cours de l'expérience précédente. La température étant suffisamment basse, la diffusion du carbone, de l'intérieur du métal vers la surface, est extrêmement lente. Cette quantité de carbone représente donc uniquement ce qui recouvre la surface. Nous avons ainsi un moyen de connaître l'ordre de grandeur de la quantité de carbone mise en jeu dans la contamination.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau.

T_L : est la température à laquelle la réaction démarre

t : la durée de la période transitoire

Q_c : la quantité de carbone qui a été éliminée du ruban au cours de l'expérience

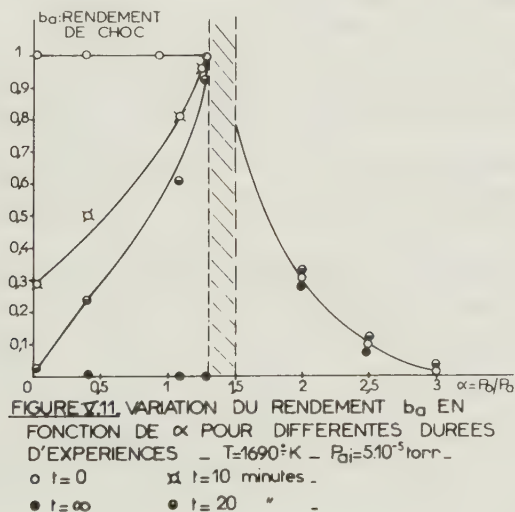
b_a : le rendement de choc b_a de décomposition de l'éthylène lorsque l'équilibre est atteint

α	1	1,45	1,6	2,1
T_L	Pas de phénomène d'instabilité		1000°K	1000°K
t			4 mn	3 mn
b_a			0,04	0,06
Q_c			65 couches	10 couches
	$P_{ai} = 5.10^{-5}$ torr			

α	1,15	1,25	1,4	1,6	2,5	3,5
T_L	Pas de phénomène d'instabilité			1000°K	1000°K	1000°K
t				2 mn	6 mn	4 mn
b_a				0,1	0,06	0,018
Q_c				50 cou.	40 cou.	70 couches
	$P_{ai} = 1.10^{-4}$ torr					

α	1	1,3	1,6	2,1
T_L			1000°K	1000°K
t	Pas de phénomène		4 mn	2 mn
b_a	d'instabilité		0,06	0,05
Q_c			40 cou.	60 cou.
	$P_{ai} = 5.10^{-4}$ torr			

Nous constatons sur ce tableau que la pression initiale d'éthylène n'a pas d'influence sur le phénomène qui n'apparaît que pour des valeurs de α supérieures à 1,5 environ et à une température qui est toujours la même, 1000°K. La durée de la période transitoire et le rendement de choc b_a atteint à l'équilibre ne sont pas constants et peuvent être différents pour deux expériences effectuées dans les mêmes conditions. Enfin, la quantité de carbone enlevée au cours de ce phénomène est de l'ordre de quelques dizaines de couches monoatomiques, la moyenne se situant vers 50 monocouches environ.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. GIBART - Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) 444-8
- (2) S. TRIBALAT - Comp. Rend. Acad. Sci. 251, 718-19 (1961)
- (3) A. DESCHANVES - Ann. Chim. (Paris) (13) 4-1217 6 (1959)
- (4) R. WARD - Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 4 - 1149-51
- (5) H. STUDIER - J. of Phys. Chem. 66 - 189 (1962)
- (6) W.L. PHILIPS - J. of less Com. Metals 5 n° 2 - 97-100
- (7) G.A. SEMENOV, K.V. OUCHIMIKOV - Zh. obshch-Kim. 35 (9) 15 17-21 (1965)
- (8) SMIRNOV- Dok. Akad. Nauk.SSSR - 140 822-4 (1961)
- (9) E.A. GULBRANSEN - Nat. Sci. Nat. Res. Council. Publ. n° 1470 72-5 (1967)
- (10) A. CASSUTO, A. PENTENERO, P. LE GOFF - J. Chim. Phys. 66 189 (1962)
- (11) T. HAMMAMURA, G. TOMITA - Bull. of the Chem. Soc. of Jap. - vol. 40
1066-1070 (1967)
- (12) A. CASSUTO, J.P. MIHE - Comp. Rend. Acad. Sci. scéance du 15.1.68
- (13) R.A. PERKINS, W.L. PRICE, D.D. CROOKS - Lockheed Rep. 6-90-62-98
Nov. 1962 - Sunyvale, California
- (14) J.A. BECKER, E.J. BECKER, R.G. BRANDES - J. Appl. Phys. (1961) 32, 421
- (15) Yu. K. USTINOV, V.N. AGREEV, N.I. IONOV - Sov. Phys. Technical Phys.
Vol. 10 n° 6 - p. 851
- (16) W. JOST - Diffusion in Solids liquids and gases -Academic Press- (1960)
- (17) P.O. SCHISSEL, O.C. TRULSON - J. of Chem. Phys. - vol. 43 n° 2 -
737-743

CHAPITRE VI

EXPOSE D'UN MODELE

REPRESENTANT LES REACTIONS DE DECOMPOSITION ET D'OXYDATION D'HYDROCARBURES SUR UNE SURFACE CONTAMINABLE

Nous avons élaboré un modèle mathématique simple qui représente la compétition entre quelques processus élémentaires de formation et de disparition des couches contaminantes de carbone et d'oxygène.

VI-1 HYPOTHESES

VI-11 Les trois fractions de surface

Nous supposons que la surface géométrique apparente du ruban peut être considérée comme formée de trois fractions distinctes : θ_o , θ_c et θ_m .

- θ_o sera la fraction de surface recouverte par l'oxygène chimisorbé
- θ_c sera la fraction de surface occupée par du carbone libre, sans préciser si ce carbone forme une seule couche monoatomique ou au contraire des nodules de grande épaisseur.
- θ_m sera la fraction de surface non-contaminée par du carbone ou de l'oxygène. Elle peut être formée par du métal nu ou par un carbure (CW ou CW₂).

On pourrait imaginer à priori que la décomposition de l'éthylène en présence d'oxygène résulte des 9 processus élémentaires suivants (voir réf. 1):

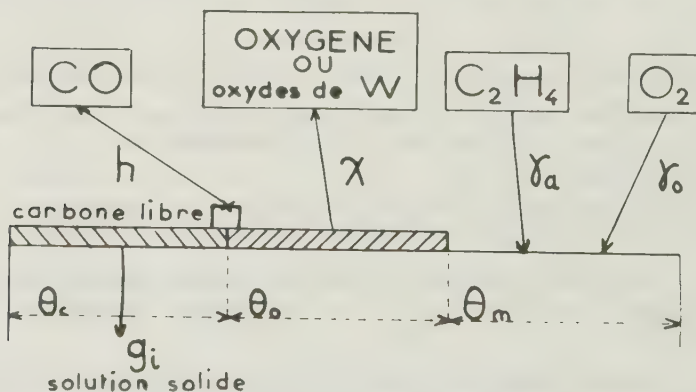
- chocs entre l'éthylène de la phase gazeuse et chacune des trois fractions de surface précédemment définies,
- choc entre l'oxygène de la phase gazeuse et ces mêmes trois fractions de surface,
- interaction superficielle entre l'oxygène et le carbone des fractions θ_o et θ_c fixés sur le ruban,
- évaporation de l'oxygène chimisorbé (ou des oxydes formés),
- diffusion du carbone dans la masse du métal,

VI-12 La double contamination

Nous supposons que la chimisorption de l'éthylène se fait uniquement sur la fraction de métal nue θ_m et qu'elle est suivie d'une décomposition immédiate en carbone et en hydrogène. Soit γ_a cette probabilité d'adsorption d'une molécule d'éthylène par choc sur la fraction de surface θ_m . L'accord du modèle proposé avec l'expérience montrera à posteriori que les probabilités de réaction d'éthylène par choc sur les deux autres fractions de surface θ_o et θ_c sont nécessairement négligeables en comparaison de γ_a . C'est l'hypothèse générale de la double contamination, qui est à la base de ce modèle.

Par symétrie γ_o désignera la probabilité d'adsorption de l'oxygène par choc sur la fraction de surface θ_m . L'hypothèse de la double contamination nous amène à poser que les probabilités de disparition d'oxygène par choc sur les surfaces θ_o et θ_c sont également négligeables.

Nous supposons que ces deux probabilités élémentaires γ_o et γ_a ne dépendent que de la température.



VI-13 La réaction superficielle

Nous supposons que la réaction "superficielle" se fait entre carbone et oxygène adsorbés sur des sites voisins. Nous ferons l'hypothèse la plus simple, à savoir que la vitesse de production d'oxyde de carbone est proportionnelle aux deux fractions θ_o et θ_c . Le coefficient

de proportionnalité h sera supposé ne dépendre que de la température. Nous supposons en outre que le CO formé ne reste pas adsorbé, mais s'évapore immédiatement. Cette hypothèse est justifiée étant donné les températures utilisées (2).

VI-14 L'évaporation de l'oxygène (ou des oxydes métalliques formés) à partir de la fraction de surface θ_o , sera caractérisée par un coefficient χ , donnant le nombre d'atomes d'oxygène qui quittent l'unité de surface par seconde. Ici encore nous supposons, tout simplement que χ ne dépend que de la température.

VI-15 La diffusion du carbone vers l'intérieur du métal à partir de la fraction de surface θ_c , sera par analogie caractérisée par un coefficient g_i , donnant le nombre d'atomes de carbone quittant l'unité de surface θ_c par seconde. Ce coefficient ne dépendra pas seulement de la température, mais aussi du gradient de concentration de carbone dans le métal sous-jacent, puisque le bilan de carbone pour l'unité de surface totale s'écrit à chaque instant :

$$N_c = g_i \theta_c = D \frac{\partial C}{\partial y} (x, t) \quad (VI-15)$$

(voir chapitres précédents)

Le schéma ci-contre récapitule les divers processus élémentaires.

VI-2 EQUATIONS CINETIQUES GENERALES

Les divers processus élémentaires définis ci-dessus ont pour effet de faire varier les trois fractions de surface θ_o , θ_m , θ_c d'après les équations cinétiques suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma_o} \cdot \frac{d\theta_o}{dt} &= 2 g_o \gamma_o \theta_m - \chi \theta_o - h \theta_o \theta_c \\ \frac{1}{\sigma_c} \cdot \frac{d\theta_c}{dt} &= 2 g_a \gamma_a \theta_m - g_i \theta_c - h \theta_o \theta_c \end{aligned} \quad (VI-2)$$

$$\text{avec : } \theta_o + \theta_c + \theta_m = 1$$

σ_o et σ_c sont les aires occupées respectivement par un atome d'oxygène et par un atome de carbone à la surface du ruban. Nous supposons dans la suite des calculs $\sigma_o = \sigma_c$

g_o et g_a sont les densités de chocs des deux gaz, c'est à dire les nombres de chocs de molécules par unité de surface de paroi et par unité de temps ; ces grandeurs sont reliées aux pressions partielles des deux gaz par les relations classiques de la théorie cinétique des gaz (cf. I-63).

Chaque terme de ces équations différentielles a nécessairement la même dimension. Etant donné que les variables θ_o , θ_c , θ_m sont adimensionnelles, il en résulte que leurs coefficients ont également la même dimension soit :

$$N.L^{-2}.t^{-1}$$

Chacun d'eux exprime le nombre de particules qui arrivent ou qui partent de l'unité de surface par seconde.

Pour discuter de l'importance relative de ces divers termes, nous serons amenés à introduire leurs rapports deux à deux. Nous utiliserons les quatre nombres sans dimensions suivants :

$$G = \frac{2 g_o \gamma_o}{2 g_a \gamma_a} \quad H = \frac{h}{2 g_a \gamma_a} \quad \Gamma = \frac{\lambda}{2 g_a \gamma_a} \quad J = \frac{g_i}{2 g_a \gamma_a}$$

Par comparaison avec la vitesse de chimisorption de l'éthylène

C exprime la vitesse de chimisorption de l'oxygène

Γ exprime la vitesse de désorption de l'oxygène

J exprime la vitesse de diffusion du carbone vers l'intérieur

H exprime la vitesse de réaction superficielle entre les fractions θ_o et θ_c

Les principales grandeurs expérimentales mesurées sont les valeurs moyennes des rendements de choc de disparition de l'éthylène et de l'oxygène sur toute la surface, soient :

$$b_a = \gamma_a \theta_m \quad \text{et} \quad b_o = \gamma_o \theta_m$$

Nous nous proposons de prévoir comment, d'après ce modèle, les grandeurs b_a et b_o dépendent des pressions partielles d'éthylène et d'oxygène (par les termes g_o et g_a) ainsi que de la température (par les coefficients h , λ et g_i).

Deux études doivent être entreprises :

- celle du régime stationnaire, quand les fractions de surface θ_o , θ_m , θ_c restent inchangées dans le temps et donc quand les vitesses de consommation d'oxygène et d'éthylène ont des valeurs constantes.

- celle du régime transitoire, quand tout le système évolue en fonction du temps. Pour étudier ce régime transitoire, nous avons résolu par calcul analogique, le système d'équations différentielles (VI-2). La discussion des diverses solutions sera donnée plus loin (cf. VI-4). Nous avons rassemblé les résultats de cette étude dans le tableau VI-1 à la fin de ce chapitre.

Pour faciliter cette discussion, nous représenterons la "composition" de la surface réactive à un instant donné, par un point sur un diagramme triangulaire correspondant aux trois fractions de surface θ_o , θ_m , θ_c (voir schéma 1 à 4). Les rendements de choc de consomma-

tion d'oxygène et d'éthylène, proportionnels à θ_m , sont donc proportionnels à la distance du point à l'hypothénuse du triangle rectangle. L'évolution du système sera représentée par un 'chemin réactionnel' sur ce diagramme. Les figures VI-1 à VI-7 sont des exemples de telles familles de chemins réactionnels.

VI-3 REGIME STATIONNAIRE

Les conditions d'existence de régimes stationnaires de fonctionnement, peuvent être trouvées en annulant les dérivées données par le système (VI-2), soit :

$$\frac{d\theta_o}{dt} = \frac{d\theta_c}{dt} = \frac{d\theta_m}{dt} = 0$$

VI-31 Dans le cas général

Le système (VI-2) conduit alors à deux équations du second degré qui n'admettent pas de solution algébrique simple. Il est préférable de représenter cette solution sur le diagramme triangulaire (cf. schéma 1) par l'intersection des deux courbes exprimant la nullité de chacune des deux dérivées :

$$\frac{d\theta_o}{dt} = 0 \text{ entraîne } \theta_o = \frac{2g_o \gamma_o (1-\theta_c)}{2g_o \gamma_o + \chi + h\theta_c} = \frac{G (1-\theta_c)}{G + \Gamma + H\theta_c} \quad (\text{VI-311})$$

$$\frac{d\theta_c}{dt} = 0 \text{ entraîne } \theta_o = \frac{2g_a \gamma_a (1-\theta_c) - g_i \theta_c}{2g_a \gamma_a + h\theta_c} = \frac{1-\theta_c - J\theta_c}{1 + H\theta_c} \quad (\text{VI-312})$$

On peut vérifier que (VI-311) représente une hyperbole passant par le sommet $\theta_c = 1$ du triangle et coupant le côté opposé au point d'abscisse $\theta_o = G/(G+\Gamma)$. De même (VI-312) représente une hyperbole passant par le sommet $\theta_o = 1$ et coupant le côté opposé au point d'ordonnée $\theta_c = 1/(1+J)$.

On peut également vérifier que ces deux hyperboles ne peuvent se couper qu'en un seul point à l'intérieur du triangle, quelles que soient les valeurs des paramètres G, H, Γ, J , (paramètres tous positifs).

VI-32 Dans le cas particulier où il n'y a pas d'évaporation d'oxygène,

soit $\chi = 0$, ou $\Gamma = 0$, l'hyperbole $d\theta_o/dt = 0$ vient passer par le sommet $\theta_o = 1$. Le système admet donc une première solution correspondant au recouvrement complet de la surface par l'oxygène. On peut alors calculer dans quelles conditions existe une deuxième solution, c'est à

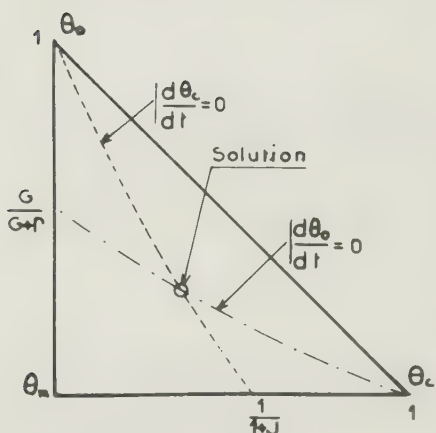


Schéma 1. Cas Général

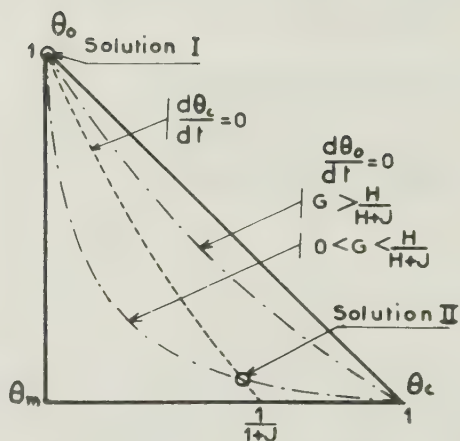


Schéma 2. Pas d'évaporation d'oxygène $\chi=0$

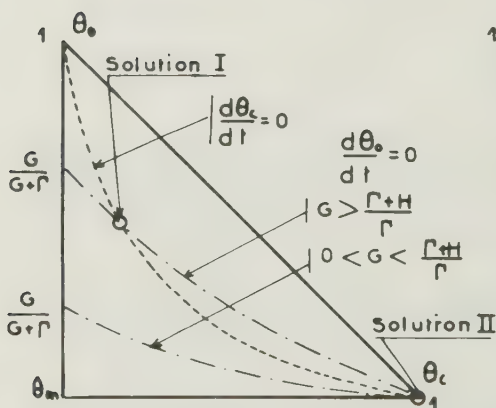


Schéma 3. Pas de diffusion de carbone $g_i=0$

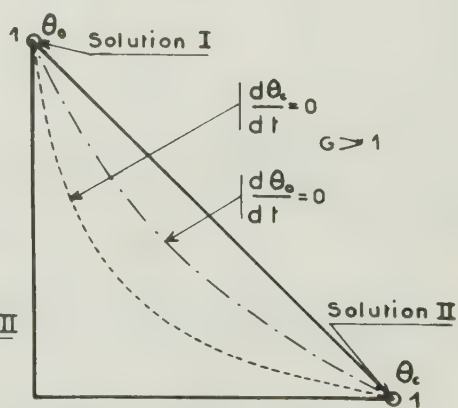


Schéma 4. Pas de diffusion de C Pas d'évaporation de O_2

dire un deuxième point d'intersection des hyperboles, situé à l'intérieur du triangle. On trouve $G < H/(H+J)$. Les coordonnées du point représentant cette deuxième solution sont données ci-après.

<u>Solution I</u>	<u>Solution II</u>
$\theta_o = 1$	$\theta_o = \frac{GJ}{(1-G)H} \quad (VI-32)$
$\theta_c = 0$	$\theta_c = \frac{H(1-G)-GJ}{H(1-G+J)}$
$\theta_m = 0$	$\theta_m = \frac{JH(1-G)-GJ^2}{H(1-G)(1-G+J)}$

VI-33 Le cas particulier, inverse, où il n'y a pas de diffusion du carbone vers l'intérieur,

soit $g_i = 0$ ou $J = 0$, est mathématiquement symétrique du précédent : c'est l'hyperbole $d\theta_c/dt = 0$ qui vient passer par le sommet $\theta_c = 1$ (cf. schéma 3). Le système peut encore admettre deux solutions dont l'une correspond à un recouvrement complet de la surface par le carbone. Les coordonnées du deuxième point d'intersection des hyperboles, que nous appellerons solution I, par continuité avec le cas précédent sont données ci-dessous. On peut vérifier que cette solution existe seulement si G est suffisamment grand, plus exactement pour $G > (\Gamma+H)/H$.

<u>Solution I</u>	<u>Solution II</u>
$\theta_o = \frac{H(G-1)-\Gamma}{H(G-1+\Gamma)}$	$\theta_o = 0$
$\theta_c = \frac{\Gamma}{H(G-1)}$	$\theta_c = 1 \quad (VI-33)$
$\theta_m = \frac{\Gamma^2+H\Gamma(1-G)}{H(1-G)(G-1+\Gamma)}$	$\theta_m = 0$

VI-34 Dans le cas plus particulier où il n'y a ni évaporation d'oxygène, ni diffusion du carbone, les deux hyperboles ne se coupent qu'aux deux sommets du triangle (cf. schéma 4), donnant les 2 solutions :

<u>Solution I</u>	<u>Solution II</u>
$\theta_o = 1$	$\theta_c = 1$

Dans ce cas, les seuls états stationnaires du système, sont donc ceux pour lesquels il n'y a aucune réaction à la surface du ruban : la surface est complètement contaminée, soit par l'oxygène, soit par le carbone.

VI-35 Il est extrêmement intéressant de considérer un cas encore plus particulier, celui où, en absence d'évaporation d'oxygène et de diffusion de carbone, les pressions d'oxygène et d'éthylène seraient

ajustées à des valeurs telles que les vitesses d'adsorption de ces deux gaz soient égales, soit $g_o \gamma_o = g_a \gamma_a$, soit encore $G = 1$.

Dans ce cas, les deux équations différentielles n'en forment plus qu'une et les deux hyperboles sont confondues. Cette unique hyperbole équilatère, qui passe par les deux sommets $\theta_c = 1$ et $\theta_o = 1$, a pour équation :

$$\theta_o = \frac{1 - \theta_c}{1 + H \theta_c} \quad (\text{VI-35})$$

Tout point de cette hyperbole est une solution du système.

Dans ces conditions, l'éthylène et l'oxygène sont consommés à vitesse constante, mais comme nous le verrons au paragraphe suivant, cet état est instable : si en effet les pressions de l'éthylène et de l'oxygène (ou encore la température du solide) s'écartent un peu des valeurs correspondant à l'égalité des deux termes $g_o \gamma_o$ et $g_a \gamma_a$, le système bascule vers l'une ou l'autre des solutions stables, c'est à dire vers la contamination complète soit par l'oxygène, soit par le carbone.

Nous sommes ainsi amenés à énoncer les théorèmes suivants :

THEOREMES D'EXISTENCE DES SOLUTIONS STATIONNAIRES

1° - Il existe un seul régime stationnaire de fonctionnement dans le cas général où interviennent à la fois la diffusion du carbone et l'évaporation de l'oxygène.

2° - Pour observer deux régimes stationnaires il faut, mais il ne suffit pas, que l'un de ces deux phénomènes n'existe plus. Dans ce cas l'un des deux régimes stationnaires correspond à une vitesse de réaction nulle.

3° - Dans le cas où la diffusion du carbone et l'évaporation de l'oxygène sont toutes deux négligeables devant les autres phénomènes, il existe un couple de valeurs des pressions d'éthylène et d'oxygène, correspondant à une infinité de régimes stationnaires de fonctionnement ; le système est alors indéterminé.

Comme nous le verrons, l'application de ces théorèmes nous permettra de conclure que dans certaines conditions expérimentales, l'un des coefficients χ ou g_i est nécessairement négligeable devant les autres coefficients, ou encore nous permettra d'établir des relations simples entre divers coefficients.

VI-4 REGIME TRANSITOIRE ET STABILITE DES REGIMES STATIONNAIRES

Pour résoudre le système d'équations différentielles (VI-2), on peut d'abord chercher à séparer les variables, mais on parvient ainsi

à deux équations différentielles non-linéaires du second ordre dont il n'est pas possible de trouver de solution algébrique générale.

A défaut d'une solution générale, nous avons recherché le lieu des points des chemins réactionnels, sur le diagramme triangulaire, qui ont une pente P constante, soit :

$$P \equiv \frac{d\theta_o}{d\theta_c} = \frac{G(1-\theta_o-\theta_c)-r\theta_o-h\theta_o\theta_c}{1-\theta_o-\theta_c-J\theta_c-h\theta_o\theta_c} = \text{cste} \quad (\text{VI-4})$$

Chaque valeur de P, correspond à une hyperbole déterminée dans des conditions expérimentales données.

Deux courbes de ce réseau jouent un rôle particulier, ce sont celles correspondant à $P = 0$ et $P = \infty$, c'est à dire à des pentes respectivement parallèles aux axes de coordonnées c'est à dire encore à $d\theta_o/dt = 0$ et à $d\theta_c/dt = 0$. Le point d'intersection de ces deux hyperboles particulières correspond à la solution stationnaire, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent.

Une autre hyperbole est également très intéressante, celle correspondant à $P = -1$, c'est à dire encore à $d\theta_m/dt = 0$. En effet, ce cas correspond à des valeurs constantes des rendements de choc b_a et b_o de consommation d'éthylène et d'oxygène (si du moins les probabilités d'adsorption γ_o et γ_a sont constantes). Sur les figures VI-1 à VI-7 les hyperboles correspondant à $P = 0$ et $P = \infty$ ont été tracées. On constate en outre que les "chemins réactionnels" admettent une courbe enveloppe comprise entre ces deux hyperboles. On a également indiqué sur ces figures les points pour lesquels $d\theta_m/dt = 0$ ($P = -1$), sans pour autant tracer l'hyperbole correspondante, car elle est trop voisine de cette enveloppe. On peut vérifier que cette hyperbole $d\theta_m/dt = 0$ est toujours comprise entre les deux autres.

VI-41 Etude d'un cas très simple (sans diffusion de carbone ni évaporation d'oxygène)

Ecrivons à nouveau les équations cinétiques générales (VI-2) dans le cas particulier où χ et g_i sont nuls, soit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\theta_o}{dt} &= 2 g_o \gamma_o (1-\theta_o-\theta_c)-h\theta_o\theta_c \\ \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\theta_c}{dt} &= 2 g_a \gamma_a (1-\theta_o-\theta_c)-h\theta_o\theta_c \end{aligned} \quad (\text{VI-41}) \quad (12)$$

Les figures (VI-1) et (VI-2) présentent un ensemble de chemins réactionnels tracés automatiquement par une calculatrice analogique MADAC-20, à partir de conditions initiales variées. Nous constatons que :

si $G > 1$, c'est à dire si la vitesse d'adsorption de l'oxygène est plus grande que celle de l'éthylène, tous les chemins convergent vers la solution $\theta_o = 1$, quelle que soit la position initiale,

sauf toutefois si cette position est $\theta_c = 1$, c'est à dire si la surface est complètement contaminée de carbone, auquel cas cet état peut persister indéfiniment.

Donc la solution $\theta_o = 1$ est stable et la solution $\theta_c = 1$ est instable dans le cas où la vitesse d'adsorption de l'oxygène est la plus grande ;

si $G < 1$, tous les chemins réactionnels convergent au contraire vers la solution $\theta_c = 1$, sauf si la position initiale est $\theta_o = 1$; les conditions de stabilité sont donc inverses de celles du cas précédent.

Nous constatons encore que ces chemins réactionnels se répartissent en deux classes selon qu'ils coupent ou qu'ils ne coupent pas l'hyperbole $d\theta_m/dt = 0$. Cette classification correspond d'ailleurs à deux types d'évolution des systèmes selon la position dans le triangle du point représentant les conditions initiales.

- Si ce point est situé dans la zone comprise entre l'hypothénuse et l'hyperbole $d\theta_m/dt = 0$, la fraction de surface nue θ_m (et par conséquent les vitesses de disparition d'oxygène et d'éthylène) commence par augmenter, passe par un maximum, au point d'intersection avec cette hyperbole puis diminue ensuite jusqu'à ce que la surface soit entièrement contaminée, soit par l'oxygène (figure VI-1), soit par le carbone (figure VI-2).

- Si par contre ce point est situé dans la zone comprise entre l'origine et cette hyperbole, la fraction de surface θ_m décroît constamment jusqu'à la contamination complète de la surface.

VI-411 Cas où $G = 1$

La figure (VI-3) présente le cas très particulier où $G = 1$ c'est à dire quand les vitesses d'adsorption de l'oxygène et de l'éthylène sont égales. Dans ce cas les trois hyperboles sont confondues en une seule, dont l'équation est la relation (VI-35). Les chemins réactionnels sont des droites de pente unité.

Si le point représentant l'état initial est situé dans la 1re zone (entre l'hyperbole et l'hypothénuse), la fraction de surface nue θ_m croît jusqu'à atteindre la valeur stationnaire correspondant au point de l'hyperbole. Si le point initial est situé dans l'autre zone, la fraction θ_m décroît jusqu'à atteindre la même valeur stationnaire. Il est donc important de constater que les vitesses, constantes, de disparition de l'oxygène et de l'éthylène, atteintes en régime stationnaire dépendront de l'état initial de la surface.

VI-412 Cas où G est très voisin de 1

Imaginons deux expériences où, toutes choses égales par ailleurs,

le paramètre G serait très peu supérieur ou très peu inférieur à l'unité. Les trois hyperboles sont très voisines mais leurs dispositions relatives sont inversées dans les deux cas.

Pour $G > 1$, l'hyperbole $d\theta_c/dt = 0$ est située au-dessus et l'hyperbole $d\theta_o/dt = 0$ est située en dessous de l'hyperbole $d\theta_m/dt = 0$. La disposition est inverse pour $G < 1$.

Il en résulte que tout chemin réactionnel sera pratiquement composé de deux parties : la première sera une droite de pente unité, du point initial jusqu'à son intersection avec l'hyperbole moyenne $d\theta_m/dt = 0$, la seconde sera cette hyperbole elle-même, le sens du parcours sur l'hyperbole dépendra de l'écart à l'unité de la valeur de G . Ceci signifie que les vitesses de disparition de l'éthylène et de l'oxygène varieront d'abord beaucoup (avec ou sans maximum) puis varieront beaucoup plus lentement et suivant une loi unique, jusqu'à s'annuler complètement.

VI-42 Etude de la stabilité des diverses solutions

On peut, sur calculateur analogique, tracer le réseau des chemins réactionnels dans un cas quelconque. Les figures (VI-1 à VI-7) en donnent quelques exemples dans des cas particuliers considérés au chapitre précédent. Les résultats sont rassemblés dans le tableau en fin de chapitre.

VI-421 Si l'évaporation de l'oxygène est négligeable, le système admet, nous l'avons vu, deux solutions sous réserve que G soit inférieur à $H/(H+J)$. La figure (VI-4) tracée dans ces conditions, montre tous les chemins réactionnels aboutissant à la solution II, située à l'intérieur du triangle, sauf si la position initiale est la solution I, qui représente une surface entièrement recouverte d'oxygène. Mais si on s'écarte un tant soit peu de cette solution, ce qui correspond à l'apparition de fissures dans le film d'oxygène, et à la chimisorption d'éthylène sur la surface devenue libre, la réaction se développe pour aboutir finalement à la solution II.

Si G est supérieur à la valeur limite $H/(H+J)$, le système n'a qu'une solution possible, la solution I qui est stable (cf. figure VI-5).

VI-422 Si la diffusion du carbone est négligeable, le système admet deux solutions sous réserve que G soit supérieur à $(\Gamma+H)/H$. La figure VI-6 montre que dans ces conditions tous les chemins réactionnels aboutissent à la solution I qui est stable, la solution II étant instable.

Si G est inférieur à la valeur limite $(\Gamma+H)/H$, la seule solution, qui est la solution II, est stable (cf. figure VI-7). Ce système est donc exactement l'inverse du précédent.

VI-423 Dans le cas général où aucun terme ne peut être négligé, et où, nous l'avons vu, il y a toujours une solution et une seule située à l'intérieur du triangle, cette solution est stable et tous les chemins réactionnels convergent vers elle.

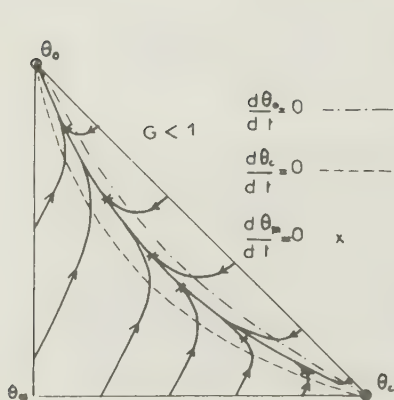


FIGURE VI-1 CHEMINS REACTIONNELS
PAS DE DIFFUSION DE CARBONE : $g_i = 0$
PAS D'EVAPORATION D'OXYGENE : $\chi = 0$

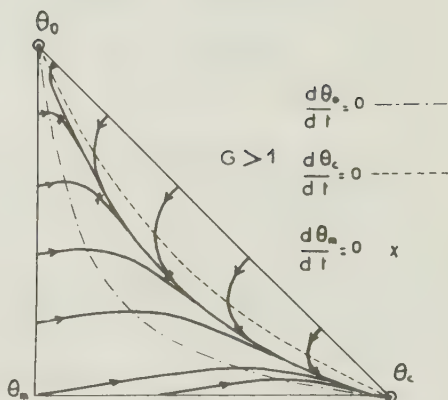


FIGURE VI-2 CHEMINS REACTIONNELS
PAS DE DIFFUSION DE CARBONE : $g_i = 0$
PAS D'EVAPORATION D'OXYGENE : $\chi = 0$



FIGURE VI-3 CHEMINS REACTIONNELS
PAS DE DIFFUSION DE CARBONE : $g_i = 0$
PAS D'EVAPORATION D'OXYGENE : $\chi = 0$

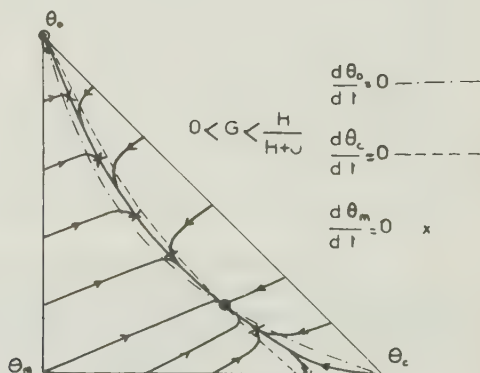


FIGURE VI-4 CHEMINS REACTIONNELS
PAS D'EVAPORATION D OXYGENE : $\chi = 0$

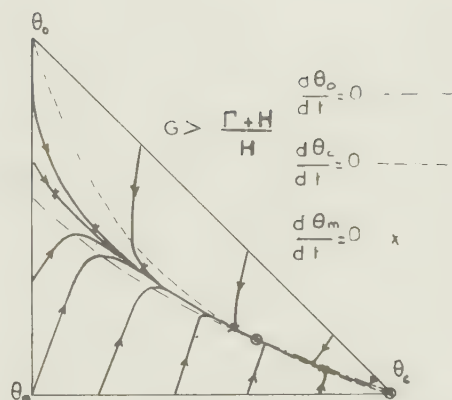
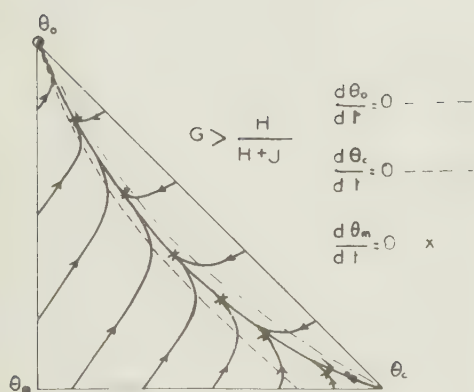


FIGURE VI-5 CHEMINS REACTIONNELS
PAS D'ÉVAPORATION D'OXYGÈNE $\chi=0$

FIGURE VI-6 CHEMINS REACTIONNELS
PAS DE DIFFUSION DE CARBONE $g_i=0$

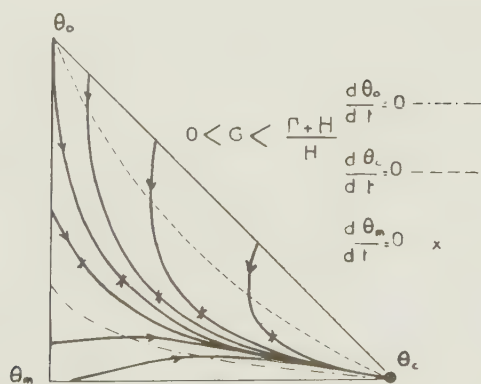


FIGURE VI-7 CHEMINS REACTIONNELS
PAS DE DIFFUSION DE CARBONE $g_i=0$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. LE GOFF - Thèse NANCY 1955
- (2) Yu. K. USTINOV, V.N. AGEEV, N.I. IONOV - Soviets Physics-Technical Physics - vol. 10 n° 6 p. 851

Cas	Conditions Expérimentales	Solutions	Stabilité
Evaporation d'oxygène Diffusion de carbone $g_1 \neq 0$ $\chi \neq 0$ (cf. VI-31)	Excès d'éthylène $G < 1$	1 seule solution	Stable
	Excès d'oxygène $G > 1$		
Pas d'évaporation d'oxygène Diffusion de carbone $\chi = 0$ $g_1 \neq 0$ (cf. VI-32)	Excès d'oxygène $G > H / (H+J)$	$\theta_0 = 1$ solution I	Stable
	Excès d'éthylène $0 < G < H / (H+J)$	$\theta_0 = 1$ solution I $\theta_0 = \frac{GJ}{(1-G)H}$ $\theta_c = \frac{H(1-G)-GJ}{H(1-G+J)}$ Solution II $\theta_m = \frac{JH(1-G)-GJ^2}{H(1-G)(1-G+J)}$	Instable Stable
Evaporation d'oxygène Pas de diffusion de carbone $\chi \neq 0$ $g_1 = 0$ (cf. VI-33)	Excès d'oxygène $G > (\Gamma+H)/H$	$\theta_0 = \frac{H(G-1)-\Gamma}{H(G-1+\Gamma)}$ $\theta_c = \frac{\Gamma}{H(1-G)}$ Solution I $\theta_m = \frac{\Gamma^2+H\Gamma(1-G)}{H(1-G)(G-1+\Gamma)}$	Stable
	Excès d'éthylène $0 < G < (\Gamma+H)/H$	$\theta_c = 1$ solution II $\theta_c = 1$ solution I	Instable Stable
Pas d'évaporation d'oxygène Pas de diffusion de carbone $g_1 = 0$ $\chi = 0$ (cf. VI-34 et VI-41)	Excès d'oxygène $G > 1$	$\theta_0 = 1$ solution I $\theta_c = 1$ solution II	Stable Instable
	Excès d'éthylène $G < 1$	$\theta_0 = 1$ solution I $\theta_c = 1$ solution II	Instable Stable
	Egalité des vitesses de fixation de l'é- thylène et de l'oxy- gène - $G = 1$	Solution indéterminée	

CHAPITRE VII

DISCUSSION GENERALE

VII-1 DETERMINATION DES MODELES

Il apparait que le modèle très simple sans diffusion de carbone, ni évaporation d'oxygène présenté en VI-41, permet de rendre compte de l'allure générale des phénomènes obtenus expérimentalement, et notamment de l'existence d'états instables observés dans le cas du tungstène à partir d'un métal initialement couvert d'oxygène, et dans le cas du rhénium à partir d'un ruban saturé en carbone. Il permet de rendre compte également de la contamination de la surface par l'oxygène ou par le carbone suivant que G est supérieur ou inférieur à 1. En effet ce rapport des vitesses d'adsorption G et le rapport des pressions α sont reliés par :

$$G = \frac{2g_o \gamma_o}{2g_a \gamma_a} = \frac{P_o}{P_a} \cdot \frac{m_a}{m_o}^{1/2} \cdot \frac{\gamma_a}{\gamma_o} = 0,93 \alpha$$

puisque nous avons supposé $\gamma_a = 1$, et que nous supposons $\gamma_o = 1$ en accord avec de nombreux auteurs (1-2-3-4).

La valeur expérimentale $\alpha_L \approx 1$ observée pour le tungstène comme limite des deux processus de contamination, correspond bien à $G \approx 1$. Par contre pour le rhénium, nous trouvons $\alpha_L \approx 1,5$ ce qui est un peu différent de la valeur théorique, et signifierait que la probabilité d'adsorption γ_o de l'oxygène sur le rhénium serait seulement de l'ordre de 0,7.

Cependant, d'après le théorème exposé au paragraphe VI-3 du chapitre précédent, l'existence d'un état instable nous conduit à supposer que l'un des paramètres, g_i ou χ , est négligeable devant les autres. Dans le cas du tungstène, la diffusion du carbone ne peut être négligée ($g_i \neq 0$), c'est donc le coefficient χ qui doit être très faible devant les autres paramètres. Nous n'avons pas mesuré ce coefficient, mais l'avons déduit des vitesses d'évaporation de l'oxygène, converties en atome/cm².sec, trouvées par des auteurs (2-3-4) qui ont étudié l'oxydation du tungstène sous très basse pression. Le tableau ci-dessous reproduit les résultats de ces calculs pour une pression stationnaire $P_o = 10^{-4}$ torr dans le réacteur.

P.O. SCHISSEL O.C. TRULSON (2)	T°K	1430	1670		2000	2500
	Atome de O/cm ² .sec (Wo ₂ + Wo ₃ + O)	1,510 ¹⁴	8,110 ¹⁴		3,410 ¹⁵	10 ¹⁷
H.U. ANDERSON (3)	T°K			1950	2250	2600
	Atome de O/cm ² .sec (Wo ₂ + Wo ₃)			2.10 ¹⁵	2.10 ¹⁵	1,610 ¹⁵
J. BERKOWITZ- MATTUCK et coll. (4)	T°K	1550	1800		2200	
	Atome de O/cm ² .sec (Wo ₂ + Wo ₃)	510 ¹⁴	1,610 ¹⁵		2,10 ¹⁵	

Ce débit d'atomes d'oxygène vaporisés est égal d'après notre modèle au produit $\chi \cdot \theta_o$.

P.O. SCHISSEL et O.C. TRULSON (2) donnent les valeurs des fractions de surface recouvertes par l'oxygène en fonction de la température. Nous pouvons donc en déduire χ en admettant que ce coefficient ne dépend que de la température et qu'il a la même valeur, que le tungstène soit carburé ou non. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les valeurs de ce paramètre pour différentes températures, ainsi que la valeur des coefficients $2g_o\gamma_o$ et $2g_a\gamma_a$ pour une pression stationnaire d'éthylène et d'oxygène de 10^{-4} torr dans le réacteur.

T=1430°K	$\theta_o = 1$	$\chi = 1,5 \cdot 10^{14}$	$2g_a\gamma_a = 7,6 \cdot 10^{16}$	$2g_o\gamma_o = 7 \cdot 10^{16}$
T=1670°K	$\theta_o = 1$	$\chi = 8,1 \cdot 10^{14}$	$2g_a\gamma_a = 7,6 \cdot 10^{16}$	$2g_o\gamma_o = 7 \cdot 10^{16}$
T=2000°K	$\theta_o = 1$	$\chi = 3,4 \cdot 10^{15}$	$2g_a\gamma_a = 7,6 \cdot 10^{16}$	$2g_o\gamma_o = 7 \cdot 10^{16}$
T=2500°K	$\theta_o = 1$	$\chi = 1,67 \cdot 10^{17}$	$2g_a\gamma_a = 7,6 \cdot 10^{16}$	$2g_o\gamma_o = 7 \cdot 10^{16}$

On constate que χ est bien négligeable devant les autres coefficients jusqu'à 2000°K. Ceci est en bon accord avec ce fait expérimental que nous n'avons pas pu observer d'état instable au delà de 1930°K environ.

Dans le cas du rhénium on ne peut plus négliger le coefficient χ puisque les oxydes de rhénium s'évaporent déjà à partir de 800°K (5). C'est donc le système le plus général qui doit rendre compte des résultats. On ne doit donc pas observer d'état instable, ce qui est bien confirmé par l'expérience. Par contre en opérant à basse température ($T < 1000^\circ\text{K}$) à partir d'un ruban de rhénium préalablement saturé en carbone, nous observons bien un état instable comme le prévoit notre modèle, puisque dans ce cas il n'y a pas de diffusion du carbone ($g_i=0$).

Nous allons discuter plus en détail les résultats obtenus avec le tungstène, nous nous intéresserons ensuite aux résultats obtenus sur le rhénium.

VII-2 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS AVEC LE TUNGSTENE

VII-21 Régimes stationnaires stables

Nous avons admis qu'au début de chaque expérience 80 % de la surface environ étaient contaminés par du carbone. Nous allons supposer que ce carbone ne peut, ni diffuser dans le métal, ni réagir en surface avec l'oxygène. Soit θ_{ci} cette fraction de surface contaminée. Seul le carbone contenu dans la fraction $\theta_c - \theta_{ci}$ pourra diffuser et réagir. La deuxième solution du modèle sans évaporation d'oxygène est modifiée et devient :

$$\theta''_o = \frac{GJ}{H(1-G)}$$

$$\theta''_c = \frac{H(1-G) + J \theta_{ci} - G}{H(1-G+J)}$$

$$\theta''_m = \frac{HJ(1-G) \frac{1-\theta_{ci}}{1-G} - GJ^2}{H(1-G+J)(1-G)}$$

Pour que cette solution existe il faut $G < \frac{H(1-\theta_{ci})}{H(1-\theta_{ci})+J}$

Lorsqu'on opère sans oxygène ($\alpha = G = 0$) la solution précédente se réduit à :

$$\theta''_o = 0$$

$$\theta''_c = \frac{(1+J) \theta_{ci}}{1+J}$$

$$\theta''_m = \frac{J(1-\theta_{ci})}{1+J}$$

Nous obtenons une solution du type de celle que J. WACH (6) et P. LE GOFF (7) ont obtenue dans l'étude de la carburation du tungstène. Au début de chaque essai la diffusion du carbone est rapide et $J \gg 1$. On a $\theta''_m \approx 1 - \theta_{ci}$. Comme nous l'avions supposé, il y a seulement 20 % de la surface nue à l'instant initial. Au cours de chaque expérience la vitesse de diffusion du carbone diminue progressivement pour arriver à une valeur très faible $J \approx 0$. La surface est alors contaminée $\theta''_c \approx 1$ $\theta''_m \approx 0$. Nous avons donc affaire à un système en régime quasi stationnaire : le point représentatif de l'état du système se déplace lentement de la position ($\theta_m = 0,2$, $\theta_c = 0,8$) sur l'axe des abscisses, jusqu'au sommet $\theta_c = 1$. Cette évolution est représentée dans le diagramme triangulaire de la figure VII-2, par le segment de droite correspondant.

En opérant maintenant avec de faibles quantités d'oxygène ($G < 1$), nous obtenons la même valeur initiale du rendement de choc b_a , notre modèle doit donc donner la même valeur pour θ_m . Nous supposons encore $J \gg 1$ pendant cette période. La solution devient :

$$\theta''_o = \frac{G}{1-G} \cdot \frac{J}{H}$$

$$\theta''_c \approx \theta_{ci}$$

$$\theta''_m \approx 1 - \theta_{ci} - \frac{G}{1-G} \cdot \frac{J}{H}$$

Ceci entraîne que $\theta_o = \frac{G}{1-G} \cdot \frac{J}{H}$ soit négligeable devant $1 - \theta_{ci}$.

Le rapport J/H doit donc être très faible puisque $G/(1-G)$ a une valeur finie.

Nous pouvons déterminer une limite supérieure à ce rapport J/H qui représente, rappelons le, le rapport de la vitesse de diffusion du carbone vers l'intérieur à la vitesse de réaction superficielle avec l'oxygène.

Ce terme $\frac{G}{1-G} \cdot \frac{J}{H}$ doit être inférieur à l'erreur avec laquelle nous mesurons θ_m , c'est à dire b_a , puisque $b_a = \theta_m$. Or nous avons vu que cette erreur vaut $\Delta b_a = \Delta \theta_m = 0,04$ lorsque $b_a = 0,2$. Il faut donc :

$$\frac{J}{H} < 0,04 \cdot \frac{1-G}{G}$$

Toutes choses égales par ailleurs, $1-G/G$ sera minimum lorsque G sera maximum. Pour $\alpha = 1$, $G = 0,93$, nous trouvons alors :

$$\frac{J}{H} < 0,003$$

Cette valeur n'est évidemment donnée qu'à titre indicatif. Mais le fait que ce rapport J/H soit faible nous indique que la réaction superficielle entre les fractions θ_o et θ_c est un processus extrêmement rapide, et la fraction de surface recouverte par l'oxygène θ_o est négligeable puisque nous opérons avec un excès d'éthylène. Ceci permet de rendre compte de l'exactitude du bilan d'oxygène que nous avons trouvé dans ce cas ($\alpha < 1$). Tout l'oxygène qui se fixe sur le ruban est transformé en oxyde de carbone. L'évolution du système est encore représentée, dans le diagramme triangulaire de la figure VII-2, par le même segment de droite que précédemment.

Lorsqu'on opère en présence d'un excès d'oxygène, (cf. IV-312 et figure IV-9) entre 1300°K et 1900°K, b_a donc θ_m , varie peu avec la température. Il n'y a plus carburation du métal. Ceci entraîne, d'après notre modèle, que le terme $g_i (\theta_c - \theta_{ci})$ soit nul, donc $\theta_c \approx \theta_{ci}$. Nous admettrons que θ_{ci} reste de l'ordre de 0,8 comme précédemment. En plus de cette fraction contaminée par le carbone, une autre fraction de surface, que nous pouvons calculer à partir des résultats expérimentaux est contaminée par l'oxygène.

$$\theta_m = b_a = 1 - \theta_{ci} - \theta_o \quad \text{d'où} \quad \theta_o = 0,2 - b_a = \frac{G}{1-G} \cdot \frac{J}{H}$$

La fraction θ_o ne peut plus ici être négligée. Nous avons rassemblé ci-dessous les valeurs de cette grandeur pour différentes températures et valeurs du rapport $\alpha = P_o/P_a$. Il apparaît donc une double contamination de la surface par le carbone ($\theta_{ci} = 0,8$) et par l'oxygène bien qu'on opère avec un excès d'oxygène. Ce carbone n'a pas comme nous l'avons supposé précédemment la mobilité suffisante pour réagir avec l'oxygène.

	1300°K	1500°K	1700°K	1900°K
$\alpha = 1,2$	0,15	0,1	0,08	0,05
$\alpha = 2$	0,19	0,17	0,14	0,12

Dans ce qui précède nous avons supposé que $\gamma_o = 1$ ce qui était légitime puisque la fraction de surface recouverte par l'oxygène était très faible. Mais il est vraisemblable que γ_o n'est plus égal à 1 comme B. M. CARROL l'a constaté(9). Connaissant θ_o et J/H il est en principe possible de connaître G , donc γ_o . Mais même en admettant que ce rapport ait la même valeur que précédemment, sa détermination est beaucoup trop imprécise pour qu'on puisse valablement calculer γ_o . Dans le diagramme triangulaire de la figure VII-2, les solutions stationnaires correspondantes se trouvent sur la droite $\theta_c = \theta_{ci} = 0,8$. Nous avons indiqué leur évolution en fonction de la température. Pour des températures supérieures à 1900°K, le coefficient χ d'évaporation de l'oxygène ne peut plus être négligé et c'est le modèle le plus général que l'on devrait considérer pour rendre compte des résultats. La solution de ce système est difficilement exploitable. Nous remarquerons seulement qu'à 2500°K nous obtenons $b_a = \theta_m \approx 1$ quel que soit $\alpha > 1$. A ces températures, le carbone de la fraction θ_{ci} acquiert une certaine mobilité et réagit avec l'oxygène. Mais si $\alpha < 1$ cette fraction $\theta_{ci} = 0,8$ réapparaît puisque nous obtenons même à 2500°K $b_a \approx 0,2$. Ce résultat confirme bien que la surface est très rapidement contaminée au début de chaque essai par du carbone qu'on ne peut éliminer qu'en présence d'un excès d'oxygène.

La représentation dans le diagramme est ici plus difficile car nous ne connaissons que $b_a \approx \theta_m$. Les points représentatifs pour différentes températures et valeurs de α se trouvent sur des parallèles à l'hypothénuse du triangle ($\theta_m = c^te$). Nous savons également qu'à 2500°K le point représentatif se trouve à l'origine des axes ($\theta_m = 1$). Nous avons tracé sur ce diagramme l'évolution de ces solutions qui nous a semblé intuitivement la plus probable en supposant une continuité avec l'évolution précédente. Mais ce tracé n'est évidemment qu'indicatif.

VII-22 Etude du régime instable

Nous avons obtenu cet état instable à partir d'un ruban dé-



— — — — —

1000



carburé et recouvert d'un film d'oxygène. Le coefficient d'évaporation χ que nous négligeons n'est pas rigoureusement nul. Des "plaies" se forment dans ce film, mais notre modèle indique que si la vitesse d'adsorption de l'oxygène est suffisamment grande, $G > H/H+J$, elles sont cicatrisées à mesure qu'elles se forment car la solution $\theta_0 = 1$ est stable. Cette situation est représentée sur le schéma 1 ci-dessous. Supposons maintenant que G soit très légèrement inférieur au rapport $H/H+J$. L'état du ruban est alors représenté par le schéma n°2. La solution I est instable et le système évolue rapidement vers la solution II. Puis cette solution II va évoluer lentement à mesure que le ruban se carbure, pour aboutir à la position $\theta_c = 1$ correspondant au métal carburé.



Schéma . 1

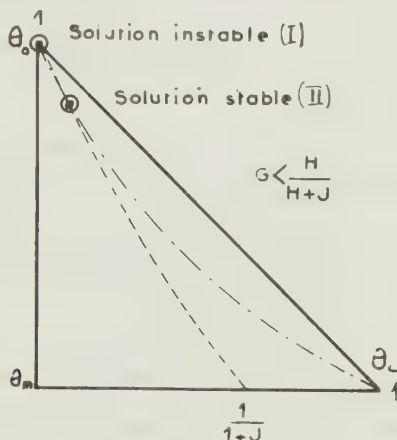


Schéma . 2

La valeur $G = H/H+J$ correspond donc à la limite du domaine de stabilité de la solution $\theta_0 = 1$. Notre modèle indique que cette limite ne dépend que de la température et non pas des pressions partielles d'éthylène et d'oxygène, comme nous l'avons trouvé expérimentalement. Cette prévision théorique se trouve donc tout à fait en accord avec l'expérience.

En comparant le rapport $G = H/H+J$ à la valeur du rapport limite α_L que nous avons trouvée en IV-323 et sur la figure IV-13, nous pouvons calculer pour chaque température la valeur du rapport J/H . Le rapport G dépend du rapport γ_0/γ_a . Or dans ce cas nous ne pouvons vraisemblablement plus admettre $\gamma_0 = 1$ comme dans le cas où la surface était nue. Nous avons représenté sur la figure VII-1 la variation de ce rapport en prenant deux valeurs pour γ_0 , $\gamma_0 = 1$ et $\gamma_0 = 0,1$. Nous avons également porté sur cette figure la limite supérieure du rapport $J/H = 0,003$ obtenue en VII-21. Les valeurs numériques ainsi données ne sont évidemment qu'indicatives.

Remarquons cependant que pour une même température comprise entre 1600°K et 2000°K nous obtenons deux valeurs différentes du rapport J/H. Ce résultat en apparence contradictoire, pourrait s'expliquer en remarquant que ces deux valeurs correspondent à deux états du ruban totalement différents. Dans un cas la surface est entièrement contaminée par de l'oxygène, le solide sous-jacent étant constitué par du tungstène ou de la solution solide carbone-tungstène. Dans l'autre cas ($J/H < 0,003$), la surface est contaminée à 80 % par du carbone et le solide sous-jacent est constitué par du carbure CW ou CW_2 . Il ne nous paraît donc pas impossible que les vitesses de réactions superficielle et de diffusion du carbone aient, dans l'un et l'autre cas, des valeurs totalement différentes.

Remarquons enfin que nous n'avons pas observé d'état instable pour des températures supérieures à 1930°K environ. Cette température correspond approximativement à la limite supérieure du domaine dans lequel le coefficient χ peut être négligé ; il y a donc bien ici accord entre l'expérience et la théorie.

L'évolution du système pendant la phase transitoire, est représentée sur la figure VII-2 par le chemin réactionnel en pointillé. Partant du sommet $\theta_o = 1$, il aboutit à la solution $\theta_c \approx 0,8$.

VII-3 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS SUR LE RHENIUM

VII-31 Régime stationnaire

En absence d'oxygène le régime stationnaire stable observé est le même que pour le tungstène. Nous supposons cependant ici qu'il n'y a pas de carbone contaminant initialement, soit $\theta_{ci} = 0$, puisque le rendement de choc de décomposition part d'une valeur sensiblement égale à l'unité. On a donc :

$$\theta_c = \frac{1}{1+J}$$

$$\theta_m = \frac{J}{1+J}$$

On a encore affaire à un régime quasi-stationnaire stable qui passe de la valeur $\theta_m = 1$ à la valeur nulle quand le métal se sature en carbone et que J passe d'une valeur très grande à une valeur nulle.

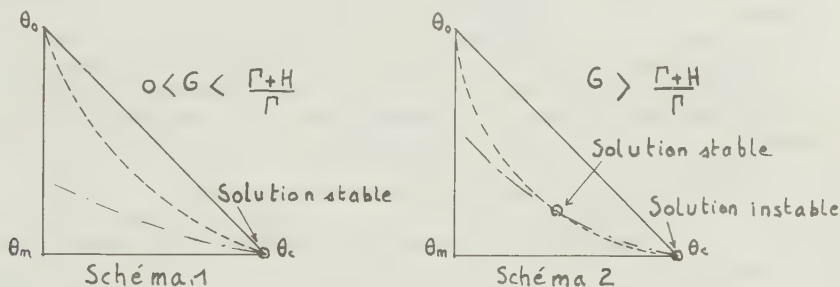
En présence de faibles quantités d'oxygène ($\alpha < 1$) nous obtenons des courbes $b_a = f(Q_a)$ qui ont même allure générale que précédemment. Les solutions précédentes doivent donc rendre compte approximativement des solutions, bien qu'en toute rigueur il faudrait considérer le système le plus général. La fraction de surface contaminée par l'oxygène est donc très faible, voir négligeable devant les autres fractions de surface. L'oxygène de la surface disparaît non seulement par réaction superficielle avec le carbone, mais par évaporation sous forme d'oxyde.

A partir d'une pression suffisante d'oxygène ($\alpha > 1,5$) on n'observe plus de dissolution du carbone dans le métal et la solution stable reste réellement stationnaire.

Pour un grand excès d'oxygène ($\alpha > 5$), la solution stable est $\theta_0 = 1$: la surface est immédiatement contaminée par l'oxygène et on n'observe aucune réaction.

VII-32 Etat instable sur rhénium saturé en carbone

C'est le système avec évaporation de l'oxygène et sans diffusion de carbone qui doit rendre compte des résultats. Les schémas ci-dessous indiquent les deux cas possibles.



Pour qu'un état instable soit observé, il faut que la pression d'oxygène soit suffisante, soit :

$$G > \frac{\Gamma+H}{H}$$

Si une fissure apparaît dans la couche de carbone préalablement formée, de l'oxygène viendra s'y chimisorber, réagir avec le carbone voisin et créer ainsi de nouveaux sites libres où de nouveaux atomes d'oxygène pourront s'adsorber. Ainsi le système évoluera rapidement vers la solution stable stationnaire. Mais pour que la première fissure puisse apparaître il faut supposer, soit que le rhénium n'est pas complètement saturé en carbone et que quelques atomes ont pu encore diffuser vers l'intérieur ($g_i \neq 0$), soit que des chocs directs de molécules d'oxygène sur la couche carbonée l'entament quelque peu. Puisque le phénomène d'instabilité apparaît dans des conditions reproductibles, c'est à dire à 1000 °K environ et pour $\alpha > 1,5$, nous sommes conduits à penser qu'à partir de cette température l'un de ces deux processus (plus vraisemblablement le second), commence à jouer un rôle.

Ainsi, au dessus de 1000°K deux cas sont possibles:

si $\alpha < 1,5$, le système n'a qu'une solution stable $\theta_c = 1$. Si des plaies se forment dans cette couche de carbone elles sont immédiatement cicatrisées.

si $\alpha > 1,5$ au contraire, les plaies ne se cicatrisent pas et le système évolue vers la solution stable.

La valeur limite $\alpha = 1,5$ correspond à $G = 1,4$, en supposant $\gamma = \gamma_a$ et, d'après la relation $G = \Gamma + H/H$, nous tirons $\Gamma/H = 0,4$. Nous constatons donc, que dans ce cas la vitesse d'évaporation de l'oxygène (ou des oxydes) et la vitesse de la réaction superficielle d'oxydation du carbone sont du même ordre de grandeur.

VII-4 DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS PAR D'AUTRES AUTEURS

Dans l'introduction, nous avons évoqué les travaux de I. LANGMUIR (1) sur l'oxydation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur platine et la réaction de l'hydrogène et de l'oxygène sur tungstène, les travaux de DAVIES (8) sur l'oxydation du méthane sur filament de platine, les travaux de P. LE GOFF (7) sur l'oxydation de l'acétylène sur le platine. Discutons successivement les résultats à partir de notre modèle.

VII-4-1 Travaux de LANGMUIR

Pour mettre en évidence la forte liaison entre l'oxygène chimisorbé sur le tungstène, cet auteur décrit l'expérience suivante. Dans une ampoule contenant un filament de tungstène il introduit un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène sous une pression globale de 12 baryes. Le réacteur opérant en statique, il chauffe le ruban et constate que l'oxygène disparaît progressivement de l'ampoule par formation d'oxyde de tungstène et vaporisation de cet oxyde sur les parois ; l'hydrogène ne réagit pas avant que la pression d'oxygène dans le réacteur soit considérablement réduite. LANGMUIR a constaté que pour chaque température du ruban il existait une pression critique d'oxygène qui devait être atteinte pour que l'hydrogène réagisse par réaction avec l'oxygène chimisorbé.

On rend bien compte de ce résultat à l'aide du modèle le plus simple que nous avons exposé en VI-41 (sans diffusion de carbone, ni évaporation d'oxygène), en remplaçant l'éthylène par l'hydrogène. Les deux solutions sont $\theta_o = 1$ (surface recouverte entièrement d'oxygène) lorsque $G > 1$, et θ_c , ou $\theta_H = 1$ lorsque $G < 1$. Il existe donc bien un rapport critique $G = 1$. Dans ce cas

$$G = \frac{P_o}{P_H} \cdot \left[\frac{2}{32} \right]^{1/2} \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_H} = \frac{\alpha}{4} \frac{\gamma_o}{\gamma_H} = 1$$

P_H : pression stationnaire d'hydrogène dans le réacteur

γ_H : probabilité élémentaire de réaction de l'hydrogène sur la fraction de surface nue θ_m

$$\alpha = 4\gamma_H/\gamma_o$$

LANGMUIR donne les valeurs des rendements de choc de fixation de l'oxygène et de l'hydrogène pour différentes températures. A partir de ces données nous pouvons calculer les valeurs théoriques du rapport limite α_L qui sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

T	α	
1843°K	0,042	Ces données n'ont qu'une valeur indicative, mais LANGMUIR supposait bien que l'hydrogène ne pouvait réagir avant que le rapport des pressions stationnaires d'oxygène et d'hydrogène atteigne des valeurs très inférieures à l'unité.
2323°K	0,26	
2793°K	0,3	

Dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone sur platine, LANGMUIR n'imagine pas qu'il puisse y avoir de réaction superficielle entre atomes ou molécules chimisorbés. L'oxydation a lieu essentiellement par choc entre les molécules d'oxyde de carbone et l'oxygène chimisorbé. La surface s'empoisonne par chimisorption d'oxyde de carbone, les chocs entre oxygène de la phase gazeuse et oxyde de carbone chimisorbé étant non réactifs. Il n'y a donc dans ce cas qu'une solution pour chaque température et pression d'oxyde de carbone, ou d'hydrogène et d'oxygène. On n'observe pas de système instable.

VII-42 Travaux de DAVIES

DAVIES a retrouvé les résultats de LANGMUIR sur l'oxydation de l'hydrogène sur platine. Il a étudié en plus l'oxydation du méthane sur ce métal et trouvé des résultats pour lesquels la surface peut être contaminée soit par de l'oxygène lorsqu'il opère à basse température $T < 1000^\circ\text{K}$ et en présence d'excès d'air ou d'oxygène, soit par du méthane (ou du carbone) lorsqu'il opère à haute température avec un excès de méthane.

On rend parfaitement compte de ces résultats à partir du modèle que nous avons utilisé précédemment. Lorsqu'on opère avec un excès d'oxygène ($G > 1$) c'est la solution $\theta_0 = 1$ qui est stable jusqu'à ce que l'évaporation de l'oxygène commence à être importante. Pour que la décomposition ait lieu il faut que le méthane atteigne le platine. Lorsqu'on opère en présence d'un excès de méthane ($G < 1$) c'est la solution $\theta_c = 1$ qui est stable, mais la solution $\theta_0 = 1$ existe et elle est instable. A basse température lorsque l'évaporation de l'oxygène est nulle, la surface reste recouverte d'oxygène et la décomposition du méthane est impossible. Mais dès qu'une fissure apparaît dans ce film, du méthane se chimisorbe et réagit et le système évolue alors vers la solution $\theta_c = 1$. La surface est alors entièrement contaminée par le carbone et dans ce cas aussi la décomposition du méthane s'arrête comme l'a constaté DAVIES.

VII-43 Travaux de P. LE GOFF

Cet auteur a observé une augmentation très rapide de la vitesse

d'oxydation de l'acétylène sur platine lorsque la température passe de 1000°K à 1100°K environ et qu'il opère avec un grand excès d'oxygène $P_o/P_a = 5$.

Cet auteur, dont nous nous sommes inspirés pour élaborer le modèle utilisé, considère les réactions élémentaires suivantes :

Réaction d'oxygène et d'acétylène sur la fraction de surface nue θ_m avec un rendement β_{ao}

Réaction de l'acétylène sur la fraction de surface recouverte par l'oxygène θ_o

Réaction superficielle entre les fractions θ_o et θ_c

Les équations cinétiques générales s'écrivent alors :

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\theta_o}{dt} = g_o \gamma_o \theta_m - g_o \beta_{ao} \theta_o - h \theta_o \theta_c$$

$$\frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\theta_c}{dt} = g_a \gamma_a \theta_m - h \theta_o \theta_c$$

$$\theta_o + \theta_m + \theta_c = 1$$

Ce modèle est analogue à celui exposé plus haut (IV-33) en remplaçant le coefficient χ d'évaporation de l'oxygène par le terme $g_a \beta_{ao}$. La solution $\theta_c = 1$ est stable pour

$$0 < G = g_a \gamma_a < \frac{g_a \beta_{ao} + h}{h} \quad \text{avec } G = \frac{g_o \gamma_o}{g_o \gamma_a}$$

Cette solution devient instable lorsque

$$G > \frac{g_a \beta_{ao} + h}{h}$$

Mais cette valeur limite ne dépend plus seulement de la température. Elle dépend aussi de la pression partielle d'acétylène par g_a . Toutefois à basse température, h est faible, $g_a \beta_{ao} + h/h$ est donc grand et c'est la solution $\theta_c = 1$ qui est stable quel que soit G . On retrouve donc bien un système à deux solutions stables extrêmes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. LANGMUIR - J. of the Chem. Soc. London - vol. (71) n° 1 (1938)
Trans. of the Farad Soc. - vol. (17) part 3-621 (1921)
- (2) P.O. SCHISSEL, O.C. TRULSON - J. App. Physics - 1962 - 32,411
- (3) H.U. ANDERSON - Thèse University of California - (1962)
- (4) J. BERKOWITZ-MATTUCK et Coll. - J. of Chem. Phy. - vol. 39 n°10-2722
- (5) H. STUDIER - J. of Phys. Chem. 66 189 (1962)
- (6) J. WACH - Revue des Hautes températures et réfractaires - t. 3 (1966)
p. 165
- (7) P. LE GOFF - J. Chim. Phys. - 1957 - p. 3
- (8) W. DAVIES - Phil. Mag. S.7 - vol. 21 n°141 (1936)
- (9) B.M. CARROL - J. of Chem. Phys. - vol. 46 n°3 - 863-869

CONCLUSION

La décomposition de l'éthylène sur le tungstène et le rhénium est déterminée essentiellement par la diffusion du carbone dans le métal et la contamination de la surface par le carbone. Le rendement de choc de décomposition de l'éthylène est égal à l'unité sur la fraction de surface non contaminée θ_m , pour des températures supérieures à 1300°K. Ce rendement est très faible (inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$) sur la fraction de surface contaminée. La nature des produits formés avec le métal joue un grand rôle dans la contamination de la surface.

Dans le cas du tungstène et pour des températures inférieures à 1500°K plus des 3/4 de la surface sont contaminés dès le début de chaque expérience. La fraction de surface θ_m ne varie plus pendant l'élaboration de la couche de carbone CW ou CW₂. Lorsqu'on atteint en surface la limite de solubilité du carbone dans CW, la surface se contamine et le rendement de choc diminue.

Dans le cas du rhénium où il n'existe qu'une solution solide de titre limite 2,8 atome % entre 1900°K et 2000°K, la solution solide s'élabore progressivement, entraînant une contamination de la surface et le rendement b_a diminue d'une valeur voisine de l'unité au début de l'expérience à une valeur nulle. On a mesuré une énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le carbone CW, et trouvé :

$$E = 50 \pm 7 \text{ Kcal/atome gramme}$$

On a également mesuré le coefficient de diffusion du carbone dans le rhénium et trouvé entre 1500°K et 1800°K :

$$D = (1 \pm 0,3) 10^{-1} \cdot \exp \left(- \frac{53 \pm 5}{T} \right)$$

L'influence de l'oxygène sur cette cinétique de décomposition dépend du rapport $\alpha = P_O/P_a$.

Pour faibles valeurs de α , l'oxygène joue le rôle d'agent décarburant et ne modifie pas le rendement de choc de décomposition de l'éthylène. Une partie du carbone amené sur le ruban par la réaction chimique est transformée en oxyde de carbone, une autre diffuse dans le métal qui se contamine.

Pour des valeurs de α plus importantes, il apparaît une contamination de la surface par l'oxygène.

Il existe avec le tungstène et avec le rhénium une valeur optimale de $\alpha = \alpha_L$ pour laquelle il n'y a contamination ni par le carbone, ni par l'oxygène. On a trouvé $\alpha_L = 1$ pour le tungstène et $\alpha_L = 1,5$ pour le rhénium.

On a mis en évidence des états instables sur des rubans de tungstène recouverts d'oxygène et opérant avec un excès d'éthylène ($\alpha < 1$) et sur des rubans de rhénium saturés en carbone en opérant avec un excès d'oxygène ($\alpha > 1$).

On a enfin élaboré un modèle faisant intervenir un certain nombre de mécanismes élémentaires de surface. L'étude des différentes solutions que donne ce modèle a permis de rendre compte des résultats obtenus. On a également pu discuter et interpréter certains résultats obtenus par I. LANGMUIR, W. DAVIES et P. LE GOFF. Ce modèle a permis de prévoir, à priori, l'existence d'un état instable à partir d'un ruban de rhénium saturé en carbone, ce que l'expérience a ensuite parfaitement vérifié.

Ce modèle pourra être généralisé et appliqué dans le cas d'une réaction hétérogène de deux corps quelconques sur une surface quelconque. La connaissance d'un certain nombre de données (produits formés, rendement de choc des différents processus élémentaires, vitesse d'évaporation, de diffusion d'un des deux corps, ou des produits de la réaction, dans le solide sous-jacent à la surface) devra permettre de connaître les solutions stationnaires d'un tel système. Réciproquement la détermination expérimentale des solutions stationnaires du système fournira des renseignements intéressants sur l'importance relative des différents processus élémentaires.

NOMENCLATURE

A	Hauteur du signal donné par l'enregistreur
a	Surface du ruban
B	Rendement du réacteur
	B_a : rendement du réacteur pour l'éthylène
	B_o : rendement du réacteur pour l'oxygène
b	Rendement de choc élémentaire de disparition par réaction sur le ruban
	b_a : rendement de choc élémentaire pour l'éthylène
	b_{max} : rendement de choc élémentaire maximal pour l'éthylène
	b_o : rendement de choc élémentaire pour l'oxygène
C	Concentration en atomes/cm ³
c	Conductance en cm ³ /sec.
D	Coefficient de diffusion
E	Energie d'activation
e	Epaisseur de la couche diffusionnelle en cm
e _n	Epaisseur de la couche diffusionnelle correspondant à la quantité de carbone Q _{rn}
F	Extrémité du palier horizontal des courbes $b = f(Q_a)$ pour le tungstène
G	Rapport de la vitesse de fixation de l'oxygène sur le ruban à la vitesse de fixation de l'éthylène
	$G = \frac{2g_o \gamma_o}{2g_a \gamma_a}$
g _o	Densité de choc de l'oxygène : nombre de choc/cm ² .sec.
	$g_o = \frac{P_o}{(2\pi m_a kT)^{1/2}}$
g _a	Densité de choc de l'éthylène : nombre de choc/cm ² .sec
	$g_a = \frac{P_a}{(2\pi m_o kT)^{1/2}}$

g_i	Constante de diffusion du carbone à partir de la fraction θ_c
h	Constante de réaction entre les fractions de surface θ_o et θ_c
χ	Constante d'évaporation de l'oxygène à partir de la fraction θ_o
H	$\frac{h}{2g_a \gamma_a}$
J	$\frac{g_i}{2g_a \gamma_a}$
Γ	$\frac{\chi}{2g_a \gamma_a}$
G	$\frac{2g_o \gamma_o}{2g_a \gamma_a}$
P	Pression en torr dans le réacteur P_a : pression stationnaire d'éthylène dans le réacteur au cours de la réaction P_{ai} : pression stationnaire d'éthylène dans le réacteur en absence de réaction P_o : pression stationnaire d'oxygène dans le réacteur au cours de la réaction P_{oi} : pression stationnaire d'oxygène dans le réacteur en absence de réaction
P'	Pression stationnaire dans le volume V' en amont des fuites
p	Nombre de nodules de carbone par cm^2
Q	Quantité de carbone ramenée à 1 cm^2 de surface du ruban Q_a : quantité de carbone amenée sur le ruban par la décomposition de l'éthylène Q_r : quantité de carbone qui reste fixée dans le ruban Q_d : quantité de carbone qui diffuse à l'intérieur du métal Q_s : quantité de carbone fixée à la surface du ruban Q_c : quantité de carbone transformée en oxyde de carbone Q_e : quantité de carbone qui s'évapore de la surface Q_{rn} : quantité de carbone non contaminante
q	Section efficace de pompage par cm^2
S	Vitesse de pompage en litre/sec.
T	Température en degré Kelvin
t	Temps en seconde

V'	Volume en amont des fuites capillaires
V	Volume du réacteur
W	Puissance en Watt/cm ²
X_a	Titre atomique du ruban en carbone
X_m	Titre massique du ruban en carbone
α	Rapport des pressions partielles d'oxygène et d'éthylène $\alpha = \frac{P_o}{P_a}$
β_{ac}	Rendement de décomposition de C ₂ H ₄ sur la fraction de surface θ_c
β_{oc}	Rendement de réaction de l'oxygène sur la fraction de surface θ_o
γ_a	Rendement de décomposition de C ₂ H ₄ sur la fraction de surface θ_m
γ_o	Rendement de fixation de l'oxygène sur la fraction de surface θ_m
θ_m	Fraction de surface non contaminée
θ_c	Fraction de surface contaminée par du carbone ou des radicaux libres CH _x
θ_o	Fraction de surface contaminée par de l'oxygène
$\epsilon\lambda$	Pouvoir émissif monochromatique d'une surface pour la longueur d'onde λ
λ	Longueur d'onde
v_m	Nombre moyen de chocs subis par les molécules gazeuses sur le ruban avant d'être évacuées du réacteur
τ	Constante de temps

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE	5
I-1 Le réacteur	5
I-2 Le spectromètre de masse	6
I-3 Mesure de la température	7
I-4 Produits utilisés	8
I-5 Mode opératoire	9
I-6 Grandeurs mesurées	10
II - DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE TUNGSTENE	
II-1 Rappel bibliographique	13
II-2 Produits formés	14
II-3 Rendement de choc de décomposition de l'éthylène	14
II-4 Rendement de choc maximal de décomposition de l'éthylène	19
II-5 Carburation du tungstène et contamination de la surface	22
III - DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE RHENIUM	
III-1 Rendement de choc de décomposition de l'éthylène	33
III-2 Système carbone-rhénium	36
III-3 Interprétation des résultats	38
IV - DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR LE TUNGSTENE EN PRESENCE D'OXYGENE	
IV-1 Etude bibliographique du système oxygène-tungstène	47
IV-2 Produits formés	49
IV-3 Action de l'oxygène sur le tungstène carburé	49
IV-4 Rendement de choc de décomposition de l'éthylène	54
IV-5 Bilan de matière	59

V - DECOMPOSITION DE L'ETHYLENE SUR RHENIUM EN PRESENCE D'OXYGENE	
V-1 Action de l'oxygène sur le rhénium	63
V-2 Action de l'oxygène sur le rhénium carboné	64
V-3 Rendement de choc de décomposition de l'éthylène en présence d'oxygène	70
V-4 Phénomène d'instabilité sur rhénium carboné	73
VI - EXPOSE D'UN MODELE	
VI-1 Hypothèse	77
VI-2 Equations cinétiques générales	79
VI-3 Régime stationnaire	81
VI-4 Régime transitoire et stabilité des régimes stationnaires	84
VII - DISCUSSION GENERALE	
VII-1 Détermination des modèles	91
VII-2 Discussion des résultats obtenus sur le tungstène	93
VII-3 Discussion des résultats obtenus sur le rhénium	98
VII-4 Discussion des résultats obtenus par d'autres auteurs	100
CONCLUSION	104

Nom de l'Etudiant : DUCROS Robert

Nature de la Thèse : DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Titre de la Thèse : CINETIQUE DE DECOMPOSITION ET D'OXYDATION
DE L'ETHYLENE SUR LE TUNGSTENE ET SUR LE
RHENIUM

Vu et Approuvé

Nancy le 11 Mars 1968

Le Doyen

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 20 Mars 1968
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 377 Faculté des Sciences Editeur
1er trimestre 1968



